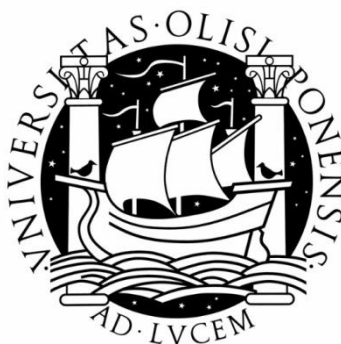


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Produção de H_2 a partir de gás de síntese,
através de membrana de Pd-Ag,
com captura de CO_2

Carlos Manuel Duarte Carolino

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2012

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Produção de H_2 a partir de gás de síntese,
através de membrana de Pd-Ag,
com captura de CO_2

Carlos Manuel Duarte Carolino

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Trabalho realizado sob a supervisão de:

Professora Doutora Filomena Pinto (FCUL/LNEG)

2012

Agradecimentos

O presente trabalho foi executado numa instalação de bancada, cofinanciada pelo LNEG e pelo projeto FLEXGAS (RFCS-CT-2010-00009), patrocinado pela Comissão Europeia através do Fundo de Pesquisa do Carvão e do Aço. A partir do trabalho experimental efetuado nesta instalação, foi publicado um artigo científico (Pinto, et al., 2012), que também serviu de base para a elaboração do presente trabalho.

Também pretendo manifestar o meu agradecimento, às seguintes pessoas pelo apoio que me proporcionaram, a vários níveis:

À Doutora Filomena Pinto pelo incentivo e apoio manifestados quer à frequência deste Mestrado, quer a ultrapassar outras situações que se apresentaram pelo meio da execução deste trabalho. Na execução desta Tese agradeço todos os esclarecimentos prestados bem a revisão final ao trabalho escrito.

Ao Doutor Rui André agradeço os esclarecimentos prestados, bem como a ajuda prestada na execução das análises efetuadas às amostras gasosas recolhidas e no tratamento dos dados experimentais.

Ao Eng. Carlos Franco e Eng. Ricardo Costa pela ajuda e conhecimentos partilhados, relativos ao dimensionamento e operação da instalação experimental.

Ao Técnico Superior António Cruchinho e ao Sr. Ricardo Silva pelo apoio cedido ao nível montagem da instalação experimental.

Ao Eng. Hannes Grotjohann e ao Mestre Daniel Direito pela colaboração prestada ao nível da execução da parte experimental do trabalho.

A todos os funcionários da UEZ, por todo o apoio e incentivo manifestados ao longo da minha estadia no INETI/LNEG.

Aos meus Pais pelo seu apoio incondicional, e por sempre me terem incentivado e proporcionado as condições que me permitiram progredir ao nível minha educação académica.

Um obrigado muito especial ao pessoal do HFF na Amadora, pelo seu profissionalismo e dedicação manifestados.

Finalmente à ZZ, um grande obrigado, por teres estado sempre ao meu lado.

“Some scientists say that the major building block of the universe is hydrogen, because it's the most plentiful element, but my theory is that the universe is made of stupidity, because it is more plentiful than hydrogen.”

Frank Zappa

Abstract

In order to allow that H₂ could be used in many of the existent applications, the contaminant content of this gas must be reduced to a minimum value. One way to produce H₂ with a high degree of purity is to resort to the use of membranes.

The objective of the present dissertation is the study of the behavior of a Pd₇₇-Ag₂₃ membrane, used in the separation of a stream of syngas to produce a stream of H₂ with high purity.

Several mixtures of syngas were submitted to temperatures between 300 and 600°C, and pressures between 0,2 and 0,5 MP, with the purpose of permeate the H₂ contained in the syngas, through a Pd₇₇-Ag₂₃ membrane, in order to obtain a permeate stream of H₂ free of contaminants.

The results obtained by different syngas mixtures were compared with the results obtained for a gas with 100% H₂, by this way it was possible to determine in what extension the presence of contaminants affects the permeation of H₂ trough the membrane. It was observed that the presence of CO and CH₄ inhibits the permeation of H₂, and that the presence of CO₂ has no significant effect.

The values obtained for the permeance were between $5,5 \times 10^{-4}$ and $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0,5}$, and were calculated by the Sievert's equation. It was concluded that permeance values follows the Arrhenius law, and that the highest values were obtained for the experimental conditions of 600°C and 0,5 MPa. The Arrhenius equation was used to calculate the activation energies for the different mixtures, and the values obtained varied between 14,1 and 31,5 kJ.mol⁻¹.

Keywords:

Sievert's equation

Pd-Ag membrane

Hydrogen purification

Syngas

CO₂ capture

Resumo

Para que o H_2 possa ser utilizado em muitas das aplicações existentes, deve ter o seu nível de contaminantes reduzido a um mínimo. Uma das formas de produzir H_2 com elevado grau de pureza, é recorrer ao uso de membranas.

A presente dissertação tem por objetivo estudar o comportamento de uma membrana de $Pd_{77}Ag_{23}$, para produzir H_2 puro a partir de gás de síntese.

Submeteram-se várias misturas de gases a temperaturas entre os 300 e os 600°C, e a pressões entre 0,2 e 0,5 MPa, com o propósito de permear o H_2 presente no gás de síntese, através de uma membrana de $Pd_{77}Ag_{23}$, de modo a obter-se uma corrente de H_2 (permeato) livre de contaminantes.

Os resultados obtidos para as misturas com gás de síntese foram comparados com os obtidos para um gás com 100% de H_2 , de modo determinar-se em que extensão a presença de outros compostos, afeta a permeação do H_2 através da membrana. Verificou-se que a presença de CO e de CH_4 inibe a permeação do H_2 , e que o CO_2 apresenta um comportamento neutro.

Obtiveram-se valores de permeância entre $5,5 \times 10^{-4}$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0,5}$, calculados através da equação de *Sievert's*. Verificou-se que a permeância segue a equação de *Arrhenius*, e que os valores mais elevados foram obtidos para as condições de 600°C e de 0,5 MPa. A partir da equação de *Arrhenius*, obtiveram-se as energias de ativação, que variaram entre 14,1 e 31,5 kJ.mol^{-1} .

Palavras Chave:

Equação de *Sievert's*

Membrana de Pd-Ag

Purificação de hidrogénio

Gás de síntese

Captura de CO_2

Índice

Agradecimentos.....	i
Abstract	ii
Resumo.....	iii
Índice.....	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Siglas Utilizadas.....	x
1. Introdução.....	11
1.1 Propriedades do H ₂	14
1.1.1 Propriedades físicas	15
1.1.2 Segurança	16
1.2 Utilizações do H ₂	17
1.3 Captura e sequestro de CO ₂ (CSC).....	17
1.3.1 Tecnologias utilizadas na captura do CO ₂	22
1.3.2 Sequestro do CO ₂	23
1.4 Economia do Hidrogénio.....	23
1.5 Tecnologias de produção do H ₂	25
1.5.1 Reformação de Metano com Vapor (RMV).....	27
1.5.2 Gasificação	27
1.5.2.1 Tipos de gasificador	32
1.5.2.2 Gasificação de Carvão.....	33
1.5.2.3 Gasificação de Biomassa.....	34
1.5.3 <i>Water Gas Shift</i>	35
1.5.4 Gasificação Integrada com Ciclo Combinado (GICC).....	35
1.6 Tecnologias de separação do H ₂	37
1.7 Tecnologia de separação de H ₂ através do uso de membranas.....	38
1.7.1 Enquadramento.....	38

1.7.2	Membranas em Pd	43
1.7.3	Reatores de WGS com membranas integradas	47
1.7.4	Reatores de Reformação com Vapor, com membranas integradas	49
1.7.5	Barreiras � implementação da tecnologia das membranas	49
1.8	Desafios futuros é implementação da “Economia do Hidrogénio”	50
1.9	Revisão bibliográfica.....	51
1.10	Justificação do trabalho realizado	53
2.	Estudo experimental	55
2.1	Descrição da instalação	55
2.2	Técnica experimental	59
2.3	Condições experimentais.....	59
2.4	Metodologia dos cálculos efetuados.....	59
3.	Resultados experimentais	63
3.1	Efeito da temperatura e da pressão no fluxo de H ₂ permeado	63
3.2	Efeito da variação quantidade de H ₂ presente no gás de alimentação no fluxo do H ₂ permeado	67
3.3	Efeito do caudal de gás de arrasto no fluxo de H ₂ permeado	68
3.4	Verificação da aplicabilidade da lei de <i>Sievert’s</i>	70
3.5	Permeância	71
3.6	Efeito da quantidade de H ₂ presente no gás de alimentação na quantidade de fluxo de H ₂ permeado	72
3.7	Energia de ativação	73
3.8	Cálculo do expoente n	75
3.9	Seletividade da membrana.....	76
4.	Conclusões	77
5.	Trabalho futuro.....	81
	Bibliografia.....	83
	Anexo I.....	91

Índice de Figuras

Fig. 1.1 – Consumo de H ₂ por sector produtivo, fonte (Armaroli & Balzani, 2011)	12
Fig. 1.2 – Comparação do PCS (GJ/m ³) do H ₂ com outros combustíveis, fonte (Rand & Dell, 2008). 16	
Fig. 1.3 – Aproveitamento do H ₂ como vetor energético, fonte (Gupta, 2009)	17
Fig. 1.4 – Quantidades de CO ₂ atmosférico, fonte (Tabak, 2009).....	18
Fig. 1.5 – Emissões de CO ₂ , em %, a partir de grandes fontes emissoras estacionárias, apresentada por região geográfica. Dados referentes ao ano de 2000, fonte (Rand & Dell, 2008)	19
Fig. 1.6 – Emissões reais de CO ₂ até 2009 e projetadas até 2035, por fonte de combustível fóssil, fonte (IEA (International Energy Agency), 2010).....	20
Fig. 1.7 – Emissões de CO ₂ , em %, a partir de grandes fontes emissoras estacionárias, apresentada por tipo de indústria, referentes ao ano de 2000, fonte (Rand & Dell, 2008)	21
Fig. 1.8 – Pilha de combustível com membrana de permuta de prótons (PEMFC), fonte (Armaroli & Balzani, 2011).....	25
Fig. 1.9 – Economia sustentável de H ₂ , fonte (Rand & Dell, 2008).....	26
Fig. 1.10 – Custos da gasificação do carvão e biomassa, eletrólise e reformação com vapor relativamente ao custo da respetiva matéria-prima ou da eletricidade para a eletrólise, fonte (Falco, et al., 2011).....	27
Fig. 1.11 – Diagrama de uma instalação de gasificação, com separação de H ₂ por membrana, fonte (USDE (US Department of Energy), 2010).....	28
Fig. 1.12 – Instalação de GICC, com separação de H ₂ por membrana, fonte (USDE (US Department of Energy), 2010).....	36
Fig. 1.13 – Número de artigos publicados por ano referentes a aplicações de membranas de Pd, fonte (Falco, et al., 2011).....	38
Fig. 1.14 – Esquema geral de classificação dos vários tipos de membranas, fonte (Falco, et al., 2011)	39
Fig. 1.15 – Mecanismo de permeação do H ₂ , pelo mecanismo de solução/difusão, através de uma membrana metálica densa, fonte (Falco, et al., 2011)	41
Fig. 1.16 – Mecanismos de transporte em membranas porosas: (a) difusão de <i>Knudsen</i> , (b) difusão superficial, (c) condensação capilar, (d) peneiração molecular, fonte (Kluiters, 2004).	41
Fig. 1.17 – Separação por membrana em co-corrente e contra-corrente, fonte (Falco, et al., 2011).....	42
Fig. 1.18 – Permeabilidade do H ₂ através de diferentes metais, fonte (Falco, et al., 2011)	43
Fig. 1.19 – Membrana em multicanal, fonte (Hu, et al., 2008)	47
Fig. 1.20 – Permeação do H ₂ através de um reator de membrana, fonte (Rand & Dell, 2008).....	48
Fig. 2.1– Vista geral da instalação	55
Fig. 2.2 – Diagrama geral da instalação	56
Fig. 2.3 – Diagrama forno elétrico e da membrana.....	57
Fig. 3.1 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H ₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com 100% de H ₂	63
Fig. 3.2 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H ₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com a composição MIX 1	64

Fig. 3.3 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H ₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com a composição MIX 2.	65
Fig. 3.4 – Gráfico de temperatura vs fluxo de H ₂ permeado para as misturas 100% H ₂ , MIX 1, MIX 2 e MIX 3, à pressão constante de 0,5 MPa.	67
Fig. 3.5 – Gráfico de pressão vs fluxo de H ₂ permeado para as misturas 100% H ₂ , MIX 1, MIX 2 e MIX 3, à temperatura constante de 600°C.....	68
Fig. 3.6 – Gráfico de pressão vs fluxo permeado, para caudal de arraste de (A) 1 dm ³ .min ⁻¹ . e (B) 2 dm ³ .min ⁻¹ , variando a temperatura e a pressão, para 100% H ₂	69
Fig. 3.7 – Gráfico de caudal de gás de arraste (lado do permeato) vs fluxo permeado, variando a temperatura e a pressão, para a MIX 2.	69
Fig. 3.8 – Efeito da temperatura no fluxo de H ₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H ₂ em ambos os lados da membrana, para o gás com 100% de H ₂	70
Fig. 3.9 – Efeito da temperatura no fluxo de H ₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H ₂ em ambos os lados da membrana, para a MIX 1.....	71
Fig. 3.10 – Efeito da temperatura no fluxo de H ₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H ₂ em ambos os lados da membrana, para a MIX 2.....	71
Fig. 3.11 – Efeito da temperatura sobre as permeâncias obtidas para 100% H ₂ , MIX 1 e MIX 2	71
Fig. 3.12 – Efeito da diferença da raiz quadrada das pressões parciais do H ₂ em ambos os lados da membrana e da composição do gás de síntese, no fluxo permeado através da membrana.....	72
Fig. 3.13 – Gráfico de 1/T vs ln da permeância de acordo com a lei de <i>Arrhenius</i> para as pressões entre 2 e 5 bar, para 100% H ₂ , MIX 1 e MIX 2.....	74
Fig. 3.14 – Ajuste do valor do expoente n, aos valores experimentais através da equação de <i>Sievert's</i> modificada, obtidos para 100% H ₂ , MIX 1 e MIX 2 à temperatura de 600°C.	75

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Financiamento da União Europeia para pesquisa e desenvolvimento de H ₂ e pilhas de combustível durante o 5º Programa Quadro entre 1999 e 2002, fonte (European Commission, 2004).....	12
Tabela 1.2 – Produção mundial de H ₂ a partir de diferentes matérias-primas, fonte (Corbo, et al., 2011)	13
Tabela 1.3 – Propriedades físicas do H ₂ , fonte (Gupta, 2009)	15
Tabela 1.4 – Comparação das propriedades físicas entre o H ₂ e outros combustíveis, fonte (Rand & Dell, 2008).....	15
Tabela 1.5 – Valor das emissões de CO ₂ para alguns dos países mais poluidores, fonte (Aswathanarayana, et al., 2010)	20
Tabela 1.6 – Previsão da evolução das emissões de CO ₂ para os 5 países mais poluidores, fonte (Aswathanarayana, et al., 2010)	20
Tabela 1.7 – Emissões ao nível mundial de CO ₂ , por setor produtivo, no período de 2000 a 2005, fonte (IEA, International Energy Agency, 2008)	21
Tabela 1.8 – Razão estimada entre o CO ₂ e o H ₂ produzidos em grandes centrais de produção de H ₂ a partir de gás natural ou carvão, fonte (Rand & Dell, 2008)	22
Tabela 1.9 – Permeabilidade do H ₂ para várias composições de ligas de Pd, á temperatura de 350°C, fonte (Falco, et al., 2011).....	45
Tabela 1.10 – Propriedades relevantes apresentadas pelas diferentes membranas na separação do H ₂ , fonte (Kluiters, 2004)	46
Tabela 1.11 – Condições de operação e resultados experimentais obtidos por vários autores.....	52
Tabela 2.1 – Características da membrana Pd-Ag.....	57
Tabela 2.2 – Composição das misturas de gases utilizadas.....	58
Tabela 3.1 – Condições de experimentais utilizadas.....	63
Tabela 3.2 – Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos para as misturas em estudo	74
Tabela 3.3 – Energias de ativação publicadas por vários autores	74

Siglas Utilizadas

- CSC – Captura e sequestro do carbono
- Cp – Capacidade Calorífica
- RE – Razão de equivalência
- ERSE – Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos
- EUA – Estados Unidos da América
- AIE/IEA – Agência Internacional de Energia
- GICC – Gasificação Integrada com Ciclo Combinado GPL – Gás de petróleo liquefeito
- Gt – Giga tonelada
- INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, IP
- LII – Limite Inferior de Inflamabilidade
- LSI – Limite Superior de Inflamabilidade
- LNEG – Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia, IP
- Mt – Mega tonelada
- OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
- PEMFC – Pilha de combustível com membrana de permuta de protões (do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)
- PSA – Adsorção com variação de Pressão (do inglês *Pressure Swing Adsorption*)
- RE – Razão de equivalência, definida como a razão entre o agente oxidante (ar/O_2) efetivamente alimentado e o agente oxidante necessário para uma oxidação estequiométrica de todo o combustível.
- RMV – Reformação do metano com vapor
- UE – União Europeia
- UEZ – Unidade de Emissões Zero
- WGS – Do inglês *Water Gas Shift*

1. Introdução

Antes de se iniciar uma apresentação sobre a produção e utilização do hidrogénio (H₂), é importante referir quais as forças que impulsionam a opinião internacional, para a sua potencial utilização como uma fonte de energia limpa e flexível. E sobre qual a razão de uma “Economia do Hidrogénio” ser encarada, por tantas pessoas, como a solução para os problemas ambientais a longo prazo. Os quatro principais fatores referidos pelos seus defensores de acordo com (Rand & Dell, 2008) são:

1. Garantia da segurança nacional, relativamente ao abastecimento de energia, quando comparado com o petróleo e com o gás natural, não só no que diz respeito à sua disponibilidade, bem como o impacto do aumento do custo das importações na balança comercial de cada país, e também aos custos relacionados com a aquisição do produto final ao nível do consumidor;
2. Alterações climáticas, devido às emissões antropogénicas de gases com efeito de estufa, em particular o CO₂. (aquecimento global). O H₂ na sua utilização final não emite poluentes e na sua produção existe a possibilidade de integração de processos de captura e sequestro do CO₂ (CSC);
3. Diminuição da poluição atmosférica, uma vez que os potenciais poluentes são removidos durante o processo produtivo do H₂, nomeadamente os compostos à base de azoto e de enxofre que são responsáveis pelas chuvas ácidas;
4. Possibilidade de se gerar eletricidade a partir do H₂.

O consumo global de energia, ao nível mundial, aumentou desde os 5×10^{12} kWh.ano⁻¹ em 1860 para os atuais 1.2×10^{14} kWh.ano⁻¹. Mais de 80% desse consumo está baseado nos combustíveis de origem fóssil, tais como o petróleo, carvão e o gás natural. Sendo de salientar que apesar do crescimento da população mundial se ter multiplicado por um fator de quatro durante o século passado, a procura de energia sofreu um incremento de vinte e quatro vezes para o mesmo período. Atualmente, a potência instalada a nível mundial corresponde a 2 kW.habitante⁻¹, e a título de exemplo, sabe-se que para os Estados Unidos este valor corresponde a 10 kW.habitante⁻¹ e para a Europa a 5 kW.habitante⁻¹ (Zuttel, et al., 2008).

O H₂ e a eletricidade, são encarados como as vias mais promissoras, para um futuro fornecimento sustentável de energia, e o modo mais eficiente de converter o H₂ em eletricidade é através do uso de pilhas de combustível. A utilização destes, tem o potencial de enfrentar os desafios ambientais que se apresentam, e também de possuir uma flexibilidade suficiente para se adaptar às diferentes e intermitentes fontes de energia renovável que estarão disponíveis na Europa do futuro. O H₂ pode ser produzido a partir de fontes livres de carbono (eletrolise da água) ou de fontes neutras (gasificação de biomassa), bem como a partir de combustíveis fósseis com recurso à captura e sequestro do CO₂ produzido. Deste modo, a utilização do H₂ detém o potencial de reduzir drasticamente as emissões de gases com efeito de estufa associadas ao sector da produção de energia. As pilhas de combustível são uma forma de produção de energia intrinsecamente limpa e bastante eficiente (cerca do dobro da eficiência de um motor de combustão interna). Estas possuem a capacidade de converter o H₂ e outros combustíveis, como o gás natural, em eletricidade e calor. Também podem ser colocadas próximas de pontos de utilização de calor, permitindo assim uma utilização local do calor gerado (European Commission, 2004).

Na Tabela 1.1, apresenta-se o valor do financiamento, disponibilizado pela União Europeia ao abrigo do 5º Programa Quadro (1999-2002), para o desenvolvimento de tecnologias de produção de H₂ bem como de pilhas de combustível. Ao abrigo do 6º Programa Quadro (2002-2006), o apoio Europeu ascendeu aos 100 milhões de Euros para as mesmas áreas.

Paralelamente, ao nível dos Países membros da OCDE, o investimento ascendeu aos 1 000 milhões de dólares, e destes, cerca de metade foi investido no desenvolvimento de pilhas de combustível. O restante foi investido em tecnologias de produção, armazenagem, transporte e tecnologias de utilização do H₂, tais como motores de combustão interna e turbinas (IEA, (International Energy Agency), 2004).

Tabela 1.1 – Financiamento da União Europeia para pesquisa e desenvolvimento de H₂ e pilhas de combustível durante o 5º Programa Quadro entre 1999 e 2002, fonte (European Commission, 2004)

	Hidrogénio	Aquisição de tecnologia de pilhas de combustível	Aplicação de pilhas de combustível em fontes estacionárias	Aplicação de pilhas de combustível em transportes	Aplicação de pilhas de combustível em aplicações portáteis	Total
Curto prazo (Pesquisa e desenvolvimento tecnológico)	23,6x10 ⁶ €	22,4x10 ⁶ €	12,1x10 ⁶ €	20,8x10 ⁶ €	8,4x10 ⁶ €	94,5x10 ⁶ €
Médio e longo prazo (Demonstração e Benchmarking)	6,9x10 ⁶ €	-	16,8x10 ⁶ €	26,5x10 ⁶ €	-	50,3x10 ⁶ €
Total	30,5x10 ⁶ €	22,4x10 ⁶ €	28,9x10 ⁶ €	54,5x10 ⁶ €	8,4x10 ⁶ €	144,8x10 ⁶ €

Nos EUA, os programas de investigação e desenvolvimento têm os seguintes objetivos (USDE (US Department of Energy), 2010):

1. Provar a viabilidade de uma central elétrica, com eficiência de 40%, com quase zero emissões de CO₂, utilizando tecnologia de separação por membrana, bem como o uso de outras tecnologias que permitam reduzir os custos da energia elétrica em pelo menos 35% (relativamente a uma instalação base de GICC (Gasificação Integrada com Ciclo Combinado) com CSC (Captura e Sequestro de Carbono), utilizando as tecnologias atuais);
2. Desenvolver tecnologias de produção e processamento de H₂, que contribuam com cerca de 2,9% em ganhos de eficiência energética e uma redução de 12% no custo da eletricidade;
3. Desenvolver tecnologias de membranas para a separação do H₂ até 2015, com capacidade de fornecer o H₂ com pureza suficiente para cumprir as especificações das turbinas que operem com gás de síntese, a um fluxo de 91,4 m³.h⁻¹.m⁻² de área de membrana e a pressões que permitam reduzir os custos de compressão do H₂ e do CO₂. Os custos das membranas devem situar-se abaixo dos 1076 \$/m² (USDE (US Department of Energy), 2010).

Hoje em dia, a produção de H₂, ainda depende de processos que são caros e grandes consumidores de energia. Do mesmo modo, as pilhas de combustível ainda têm custos elevados e estão longe de ser economicamente competitivas face a tecnologias concorrentes, sendo apenas utilizadas em pequenos nichos do mercado.

Atualmente, o H₂ é utilizado sobretudo na produção de amoníaco, utilizado em fertilizantes, nas refinarias, na dessulfuração e reformação das gasolinas e também nas indústrias química, alimentar e metalúrgica (Corbo, et al., 2011). Na Fig. 1.1, apresenta-se a distribuição atual do consumo de H₂ por sector produtivo.

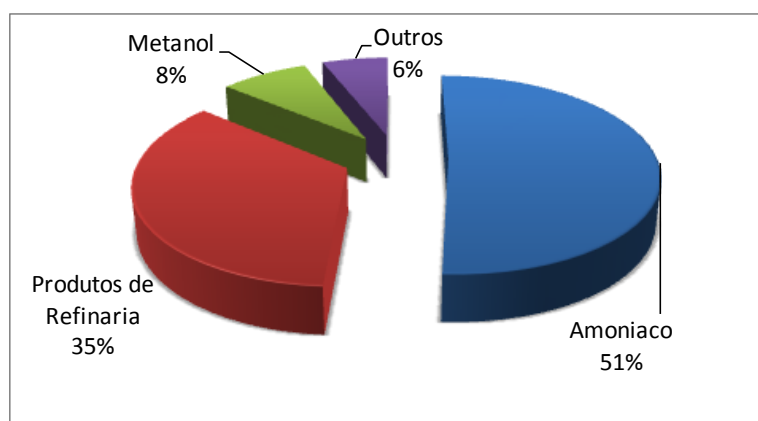


Fig. 1.1 – Consumo de H₂ por sector produtivo, fonte (Armaroli & Balzani, 2011)

Uma quantidade significativa do H₂ produzido, é consumida nas próprias refinarias que o produzem, nos processos de *hidrocracking* e hidro-tratamento do petróleo com vista à produção de gasolina e gasóleo. O H₂ puro é também utilizado em reações de hidrogenação de óleos alimentares, compostos aromáticos, hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas empregues na produção de vitaminas, cosméticos, circuitos semicondutores, sabões, lubrificantes, margarinas, plásticos e outros polímeros, etc. (Liu, et al., 2010).

Hoje em dia, a produção mundial de H₂ é de cerca de 4 550 Mt, sendo que aproximadamente 20% desta produção se encontra centrada nos EUA. A maior fonte de produção de H₂ é através do Reformação de gás natural (RGN) do gás natural (Rand & Dell, 2008), sendo atualmente considerado o processo mais económico de produção de H₂ (Corbo, et al., 2011). Na Tabela 1.2, encontra-se discriminada a produção mundial, de H₂, a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 1.2 – Produção mundial de H₂ a partir de diferentes matérias-primas, fonte (Corbo, et al., 2011)

Matéria-prima	Tecnologia	%
Gás Natural	Reformação catalítica com vapor	48
Petróleo de Refinaria	Oxidação parcial	30
Carvão	Gasificação	18
Água	Eletrólise	4

Independentemente da implementação de uma “Economia do Hidrogénio”, a realidade é que no futuro, o consumo de H₂ irá aumentar, uma vez que este é necessário para a dessulfuração de combustíveis fósseis de baixa qualidade, tais como as areias betuminosas, betumes e carvão. Com o aumento populacional será necessária cada vez mais terra para a agricultura e, consequentemente, também aumentará o consumo de H₂ utilizado na produção de amónia, empregue na produção de fertilizantes (Rand & Dell, 2008).

Presentemente, do ponto de vista puramente económico, o carvão, o gás natural e o petróleo continuam a ser as fontes mais baratas de produção de H₂. No entanto, prevê-se que futuramente a produção de H₂, a partir de combustíveis fósseis deverá incluir os custos associados à captura e ao sequestro do CO₂ (Ancheyta & Speight, 2007).

A utilização do H₂, ao nível dos transportes, tem a virtude de eliminar as emissões de CO₂ e de outros poluentes no ponto de utilização, obtendo-se deste modo veículos com capacidade de zero emissões de poluentes. De notar que o pressuposto anterior só é válido se, para a utilização das matérias-primas de origem fóssil, for implementado um sistema de CSC, ou em alternativa o recurso a matérias-primas com efeito neutro na emissão de CO₂, como a biomassa.

Prevê-se que dentro de algumas décadas, tanto as pilhas de combustível como a produção de H₂ livre de CO₂ (produzido a partir de fontes fósseis, renováveis ou até nuclear) estejam implementadas em pleno. Esta implementação será ao nível dos sectores dos transportes, industrial e residencial, promovendo um papel importante na diminuição das emissões de poluentes, e na dependência externa de combustíveis (IEA, (International Energy Agency), 2004).

A produção descentralizada de H₂, é considerada, por alguns, como a melhor opção para conquistar mercado e evitar os custos de implementação de uma rede de distribuição. No entanto esta opção é menos eficiente e mais onerosa que uma produção centralizada e em grande escala. O custo da produção descentralizada de H₂ pode exceder os 36,91 €.GJ⁻¹ de H₂, a custos atuais. Ao longo das próximas décadas, com a melhoria e otimização das tecnologias, prevê-se que seja possível produzir H₂ a partir de combustíveis fósseis a custos de 7,38-11,07 €.GJ⁻¹ de H₂, incluindo os custos de CSC (IEA (International Energy Agency), 2007).

A título de exemplo constata-se que, atualmente em Portugal, o custo de produção, em refinaria, da gasolina com 95 octanas é de 16,88 €/GJ¹, e do gasóleo é de 16,21 €/GJ².

Deste modo, pode-se verificar que o H₂ tem o potencial de no futuro poder vir a ganhar uma significativa quota de mercado no sector dos transportes, se os custos de produção, distribuição e de uso final (pilhas de combustível) diminuïrem de acordo com as expectativas, e se simultaneamente forem implementadas medidas com vista à redução de emissões de CO₂. Numa conjuntura favorável, prevê-se que a utilização do H₂ poderá entrar no mercado por volta de 2020 e alimentar cerca de 700 milhões de veículos a operar com pilhas de combustível por altura de 2050 (30% da estimativa para a frota global). A implementação da “Economia do Hidrogénio” dependerá também da sua competitividade face a outras tecnologias emergentes, tais como os veículos com baterias elétricas e os propulsionados a biodiesel. Não é espectável, que só uma destas tecnologias tenha capacidade de satisfazer a cada vez maior procura por combustíveis “limpos”, pelo que se espera que exista uma complementaridade nos vários mercados regionais (IEA (International Energy Agency), 2007).

1.1 Propriedades do H₂

O hidrogénio é o terceiro elemento mais abundante à superfície da terra, e a sua molécula, o H₂; possui o maior conteúdo energético por unidade de massa, relativamente a qualquer outro combustível conhecido. No entanto, o hidrogénio sob a forma molecular (H₂) não ocorre espontaneamente na natureza, encontrando-se sempre combinado com outros elementos, tais como o oxigénio (para formar água) ou carbono para formar hidrocarbonetos, carvão e biomassa. Deste modo, tal como a eletricidade ou a gasolina, necessita de ser produzido, não sendo por esta razão considerado uma fonte primária de energia, mas sim um “**vetor energético**” (Corbo, et al., 2011).

Devido à sua grande disponibilidade na natureza, o hidrogénio, não molecular, torna-se numa fonte a partir da qual se pode produzir o H₂. No entanto, para que este se transforme em combustível tem de ser separado dos outros elementos. Esta tarefa pode ser executada de várias formas, utilizando energia sob a forma de calor, pressão, eletricidade ou luz. De notar que é necessário o dispêndio de uma grande quantidade de energia para se obter o H₂ a partir das suas matérias-primas, e também na sua purificação, uma vez que quanto mais puro for, melhor combustível se torna, uma vez que conterá menos contaminantes que possam causar o envenenamento de pilhas de combustível e outros equipamentos. Em última análise, a produção H₂ só será economicamente viável se a energia despendida na sua obtenção for inferior á obtida aquando da sua utilização (Davis, 2010).

De momento, a forma mais eficiente de conversão de H₂ em energia elétrica é através do uso de pilhas de combustível, que podem ser utilizadas em motores elétricos de veículos automóveis. Algumas pilhas de combustível apresentam eficiências que são duas ou três vezes superiores à dos motores de combustão interna. No entanto, existe o problema de se conseguir armazenar a bordo dos veículos, quantidades suficientes de H₂ de modo a permitir alcançar autonomias semelhantes às proporcionadas pelos combustíveis de origem fóssil. Outra barreira tecnológica a ultrapassar, tem a ver com o custo, e com o aparecimento de deficiências ao nível da fiabilidade das pilhas de combustível em muitas aplicações (Tabak, 2009).

¹ Assumiu-se que o poder calorífico inferior (PCI) da gasolina com 95 octanas é de 35MJ.dm⁻³ (ORNL (Oak Ridge National Laboratory), 2008), que o custo de produção á saída da refinaria Sines é de 0,54 €/dm⁻³ (Autoridade da Concorrência, 2011) para um preço de venda ao público de 1,573 €/dm⁻³ (Autoridade da Concorrência, 2011), preços referentes a 30-9-2011.

² Assumiu-se que o poder calorífico inferior (PCI) do gasóleo é de 36,4 MJ.dm⁻³ (ORNL (Oak Ridge National Laboratory), 2008), que o custo de produção á saída da refinaria de Sines é de 0,59 €/dm⁻³ (Autoridade da Concorrência, 2011) para um preço de venda ao público de 1,37 €/dm⁻³ (Autoridade da Concorrência, 2011), preços referentes a 30-9-2011.

1.1.1 Propriedades físicas

As propriedades químicas e físicas do H₂ são bem conhecidas, sendo caracterizado como um gás incolor, inodoro e insípido. É classificado como não tóxico, não carcinogénico, mas pode ser asfixiante quando libertado em grandes quantidades em espaços confinados, uma vez que desaloja o O₂ (Ekins, 2010).

O H₂ é cerca de 14 vezes mais leve que o ar, e difunde-se mais rapidamente que qualquer outro gás (Gupta, 2009), na Tabela 1.3 apresenta-se o resumo de algumas das propriedades físicas do H₂.

Tabela 1.3 – Propriedades físicas do H₂, fonte (Gupta, 2009)

Propriedade	Valor
Peso molecular (g.mole ⁻¹)	2,01594
Densidade do gás a 0 °C e 1 atm (kg.m ⁻³)	0,08987
Densidade do sólido a -259°C (kg.m ⁻³)	858
Densidade do líquido a -253°C (kg.m ⁻³)	708
Temperatura de fusão (°C)	-259
Temperatura de ebulição a 1 atm (°C)	-253
Temperatura crítica (°C)	-240
Pressão crítica (atm)	12,8
Densidade crítica (kg/m ⁻³)	31,2
Calor de fusão a -259°C (kJ.kg ⁻¹)	58
Calor de vaporização a -253°C (kJ.kg ⁻¹)	447
Condutividade térmica a 25°C (kJ/m.s.°C)	0,019
Viscosidade (cP)	0,00892
Cp do gás a 25°C (kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	14,3
Cp do líquido a -256°C (kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	8,1
Cp do sólido a 259,8°C (kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	2,63

Na Tabela 1.4 apresenta-se uma comparação entre algumas das propriedades físicas do H₂ em comparação com outros combustíveis. Destaca-se o facto de o H₂ possuir um ponto de ebulição muito mais baixo que os restantes, o que implica maiores custos na sua liquefação. O PCI do em volume do H₂ é também mais baixo que os restantes compostos, o que um impacto negativo na quantidade de energia armazenada por unidade de volume.

Tabela 1.4 – Comparação das propriedades físicas entre o H₂ e outros combustíveis, fonte (Rand & Dell, 2008)

	Hidrogénio	Petróleo	Metanol	Metano	Propano	Amoníaco
Ponto de ebulição (K)	20,3	350-400	337	111,7	230,8	240
Densidade do líquido (kg.m ⁻³)	708	702	797	425	507	771
Densidade do gás (kg/m ⁻³), PTN	0,0899	-	-	0,718	2,01	0,77
Calor latente de vaporização (kJ.kg ⁻¹)	444	302	1168	577	388	1377
PCS em massa (MJ.kg ⁻¹)	141,9	46,7	23,3	55,5	48,9	22,5
PCI em massa (MJ.kg ⁻¹)	120,0	44,38	20,1	50,0	46,4	18,6
PCI em volume (MJ.m ⁻³)	8 520	31 170	16 020	21 250	23 520	14 350
Difusividade no ar (cm ² .s ⁻¹)	0,63	0,08	0,16	0,2	0,1	0,20
Limite inferior de inflamabilidade (% vol. no ar)	4	1	7	5	2	25
Limite superior de inflamabilidade (% vol. no ar)	75	6	36	15	10	28
Temperatura de autoignição no ar (°C)	585	222	385	534	460	651
Energia de ignição (MJ)	0,02	0,25	-	0,30	0,25	-
Velocidade de propagação de chama (cm.s ⁻¹)	270	30	-	34	38	-
Razão estequiométrica. ar/combustível (kg)	34,3	-	6,5	17,2	15,6	-
Temperatura adiabática de chama (°C)	2207	-	1870	1914	1925	-

O limite superior de inflamabilidade é bastante elevado, o que implica que se deve ter cuidados redobrados nas suas condições de transporte, armazenamento e utilização.

Na Fig. 1.2, apresenta-se uma comparação entre o PCS (Poder Calorífico Superior) do H₂ e de outros combustíveis, onde se constata que o H₂ possui o menor valor energético por unidade de volume, o que na prática se traduz numa menor eficácia em termos de transporte, uma vez que o fator limitante na utilização de depósitos para armazenagem destes combustíveis é o volume ocupado e não a massa que ele transporta.

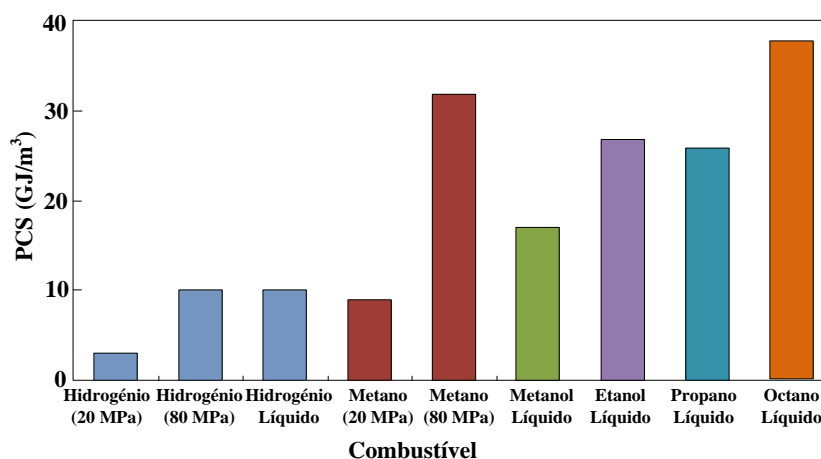


Fig. 1.2 – Comparação do PCS (GJ/m³) do H₂ com outros combustíveis, fonte (Rand & Dell, 2008)

1.1.2 Segurança

Um derrame acidental de H₂ em espaços confinados (porta-bagagens de um automóvel, uma garagem, etc.) é considerada uma potencial fonte de perigo, uma vez que este se torna potencialmente inflamável quando misturado com o ar, e na presença de uma fonte de ignição (faíscas, chamas ou fontes de calor elevado). Nestas condições, o H₂ pode entrar em combustão e eventualmente causar uma explosão. A chama originada pela combustão do H₂, é quase invisível durante o dia e também emite menos calor que outros combustíveis, pelo que os sentidos humanos podem não possuir acuidade suficiente para detetar os sinais de perigo a tempo de evitar um alastrar da situação (Ekins, 2010).

Do ponto de vista da segurança, apresentam-se de seguida de acordo com (Gupta, 2009) as propriedades mais importantes do H₂, em comparação com outros combustíveis convencionais:

1. **Difusão.** O H₂ difunde-se mais rapidamente no ar que outros combustíveis gasosos. Com um coeficiente de difusão de não ar de 61 cm².s⁻¹, a sua rápida dispersão no ar torna-se num fator importante de segurança, em termo de contenção da fuga;
2. **Densidade.** O H₂ eleva-se no ar a uma velocidade superior à do metano (densidade em condições PTN é de 0,0899 kg.m⁻³) propano (0,718 kg.m⁻³) ou vapores de gasolina (5,82 kg.m⁻³);
3. **Cor, odor, sabor e toxicidade.** O H₂ é incolor, inodoro, insípido e não tóxico, semelhante ao metano;
4. **Inflamabilidade.** A inflamabilidade do H₂ é uma função entre sua concentração em presença de um comburente (ar), sendo o seu intervalo de inflamabilidade (LII-LSI) bastante superior ao do metano e de outros combustíveis, ver Tabela 1.4;
5. **Energia de ignição.** Quando a concentração do H₂ se encontra dentro dos limites de inflamabilidade, a libertação de uma pequena quantidade de energia é suficiente para provocar a sua ignição, apenas 0,02 MJ em comparação com 0,24 MJ para a gasolina e 0,2 MJ para o metano, em condições estequiométricas.

6. **Detonação.** O H₂ pode detonar num grande intervalo de concentrações quando confinado num espaço, sendo no entanto difícil provocar a sua detonação quando não confinado, propriedade semelhante a outros combustíveis convencionais;
7. **Velocidade de propagação de chama.** O H₂ possui a mais elevada velocidade de propagação de, chama (1,85 m.s⁻¹) que outros combustíveis (vapores de gasolina 0,42 m s⁻¹, metano 0,38 m.s⁻¹);
8. **Temperatura de chama no ar.** A temperatura da chama do H₂ (2207°C) é superior à do metano (1917°C) e inferior á da gasolina (2307°C)

1.2 Utilizações do H₂

De forma semelhante à eletricidade, o H₂ é classificado como um portador de energia com elevada qualidade. No ponto de utilização, pode ser usado com elevadas eficiências e com zero ou quase zero emissões nocivas para o ambiente. Pode ser produzido a partir de uma grande variedade de materiais, tanto renováveis como não renováveis, e a partir de diferentes tecnologias processuais. Já está demonstrado tecnicamente, que o H₂ pode ser utilizado em vários tipos de transportes, aquecimento e geração de energia elétrica, podendo substituir os combustíveis convencionais que são utilizados atualmente. Na Fig. 1.3, apresentam-se as suas potenciais utilizações (Gupta, 2009).

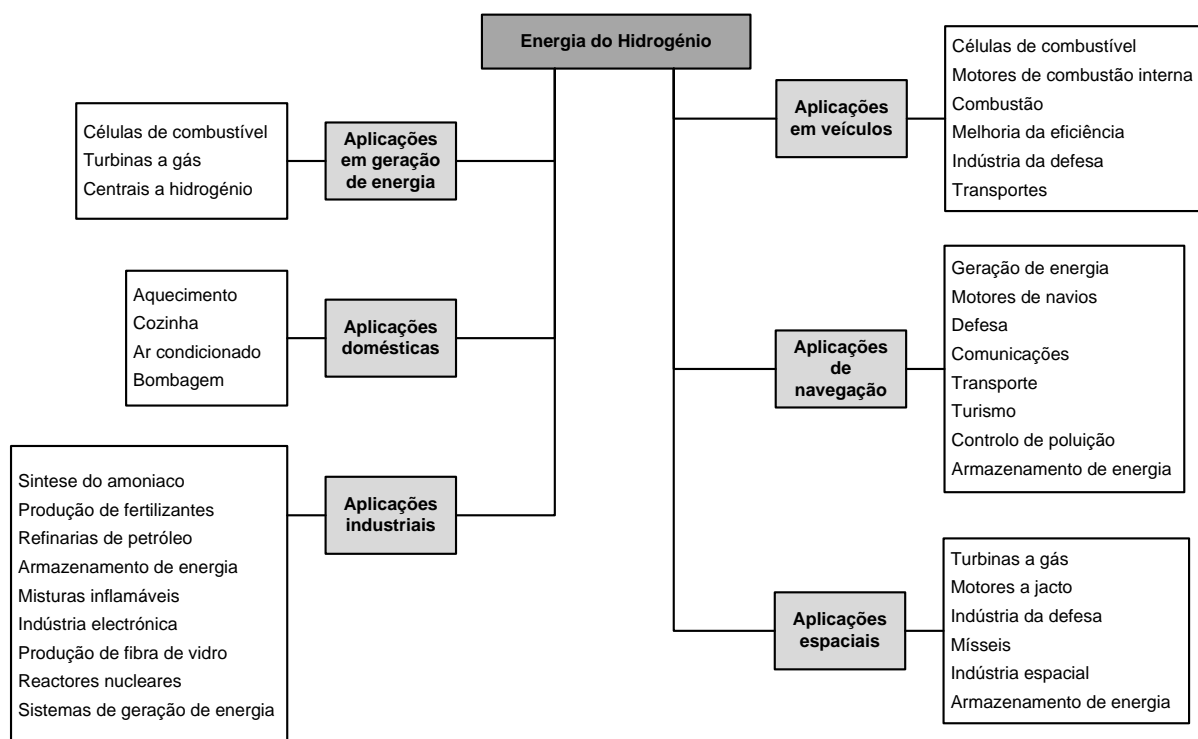


Fig. 1.3 – Aproveitamento do H₂ como vetor energético, fonte (Gupta, 2009)

1.3 Captura e sequestro de CO₂ (CSC)

É cada vez mais aceite pela generalidade das pessoas, que o aumento da temperatura global do planeta Terra, nos últimos anos se deve à queima de combustíveis fósseis, cuja utilização tem vindo a crescer a um ritmo crescente desde a revolução industrial. Os níveis de concentração de CO₂ na atmosfera têm vindo a crescer também a um ritmo crescente desde os 280-300 ppmv emitidos por altura do século XVIII, até aos 360-380 ppmv atuais, o que representa um incremento de cerca de 25%. (Rand & Dell, 2008). Através da Fig. 1.4, pode-se constatar que existe uma relação direta entre ambas.

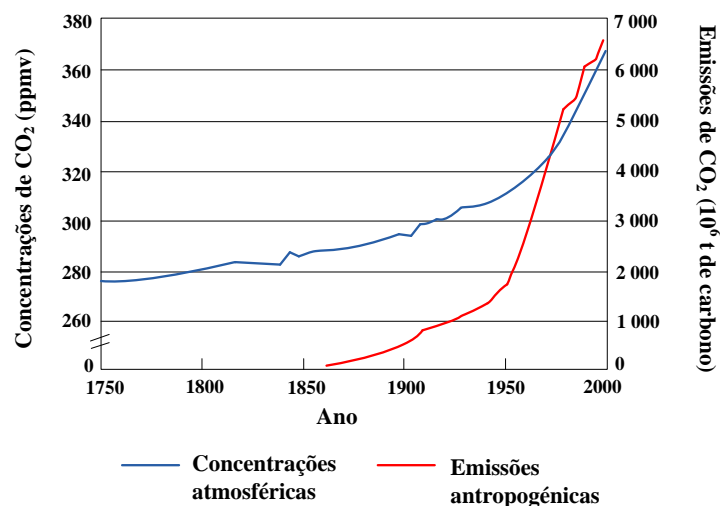


Fig. 1.4 – Quantidades de CO₂ atmosférico, fonte (Tabak, 2009)

O CO₂ é apontado, pelo das quantidades emitidas; como o principal gás causador do “efeito de estufa”, sendo um composto que na alta atmosfera absorve radiação infravermelha, e reemitindo-a para a superfície da Terra provocando o seu aquecimento global, que tem vindo a causar a diminuição das calotas polares e consequente subida do nível médio das águas do mar (Rand & Dell, 2008). Provoca também problemas de saúde tais como asma e dores de cabeça, entre outras. Ao nível do meio ambiente causa o aparecimento de chuvas ácidas, que causam a sua degradação e também das estruturas erigidas pelo homem (Davis, 2010).

Hoje em dia as centrais termo elétricas a carvão que são responsáveis, por cerca de metade de toda a energia elétrica produzida ao nível mundial, e são as causadoras de grande parte das emissões de CO₂ (de origem antropogénica) para a atmosfera, com cerca de 320-350 kg.MW.⁻¹.h⁻¹ (Ku, et al., 2011). Deste modo, reverte-se de grande importância a captura e o sequestro do CO₂ originado pela produção de energia elétrica.

Existem duas opções que permitem evitar a emissão de poluentes, a partir da queima do carvão utilizado para a produção de energia elétrica, a primeira será deixar de o utilizar por completo (opção inviável a curto e médio prazo), a segunda, será o recurso a técnicas de captura e sequestro de CO₂, bem como de captura e sequestro dos outros contaminantes da atmosfera.

A captura do CO₂ pode ser implementada em vários processos do sistema produtivo, tais como os mencionados por (Ryi, et al., 2011) e (Metz, et al., 2005):

1. **Pós combustão**, o CO₂ produzido no equipamento de combustão a ar (motor, turbina ou caldeira) e é posteriormente separado dos restantes gases através do uso de aminas ou de membranas;
2. **Oxi combustão**, o combustível é queimado somente na presença de O₂, em vez de ar, produzindo-se uma corrente rica em CO₂ que pode quase de imediato ser comprimida e sequestrada;
3. **Pré combustão**, o gás de síntese proveniente do processo de gasificação ou da reformação é alimentado a um reator de WGS, sendo o CO₂ separado do H₂ e sequestrado;
4. **Captura a partir da purificação de correntes gasosas em processos industriais**, tais como a purificação de gás natural, produção de amoníaco, álcoois e combustíveis líquidos sintéticos. Há mais de 80 anos que se procede à captura do CO₂ produzido em alguns destes processos, sendo a maioria dele libertado para a atmosfera, uma vez que não existem incentivos ou imposições para que seja sequestrado.

A captura de CO₂ em sistemas de pós combustão pode aumentar os custos de produção da energia elétrica em 80%, enquanto que para um sistema de pré combustão, de igual capacidade de produção de energia elétrica, aumenta os custos em 30-40% (Ku, et al., 2011).

A utilização de membranas é encarada como uma boa opção para a captura de CO₂ nos sistemas de pré combustão, uma vez que combinam uma produção e separação eficiente do H₂ com a captura do CO₂. Uma vez que os custos de compressão do CO₂ podem ascender a 30% do total associado à sua captura e sequestro, e como a separação do H₂ requiere pressões elevadas, aproveita-se o facto da corrente rejeitada ser composta maioritariamente por CO₂ e se encontrar já a uma pressão elevada para ser sequestrada. Restando os custos associados ao transporte e sequestro com CO₂ (Ryi, et al., 2011).

Com a cada vez maior evidência de que as emissões antropogénicas de gases, como o CO₂, provocam o “efeito de estufa”, coloca-se o desafio sobre a possibilidade de se continuar a utilizar combustíveis fósseis sem causar danos irreparáveis ao ambiente Terrestre. O aumento da presença destes gases na atmosfera envolve a necessidade de se capturar o CO₂ proveniente dos gases de exaustão (tecnologia de captura) e posteriormente armazená-los durante um tempo indefinido (tecnologia de armazenagem). Estas duas tecnologias de captura e armazenagem são conhecidas como captura e “sequestro” de CO₂ ou CSC. De acordo com (Rand & Dell, 2008), existem dois tipos principais de CSC:

1. **Sequestro direto**, o CO₂ é capturado e armazenado a título definitivo, geralmente em formações geológicas;
2. **Sequestro indireto**, o CO₂ é removido da atmosfera através de um processo natural, como a plantação de árvores, e aproveitamento da madeira para construções.

As tecnologias de CSC podem ser aplicadas conjuntamente com as de produção de H₂ a partir de fontes fósseis, com o objetivo de eliminar/diminuir as emissões de CO₂. No entanto estas tecnologias ainda se encontram em fase embrionária de desenvolvimento, e atualmente a sua utilização envolverá custos elevados, mas espera-se que no futuro estes baixem (Corbo, et al., 2011).

São emitidas anualmente para a atmosfera, ao nível global, aproximadamente 29 Gt de CO₂ (7,9 Gt de C) (Aswathanarayana, et al., 2010). Na Fig. 1.5, apresenta-se uma distribuição das regiões geográficas mais poluidoras, a nível mundial. Pode-se constatar que zonas com maiores emissões de CO₂, são a China, América do Norte e a zona Europeia da OCDE, responsáveis por mais de 50 % das emissões globais.

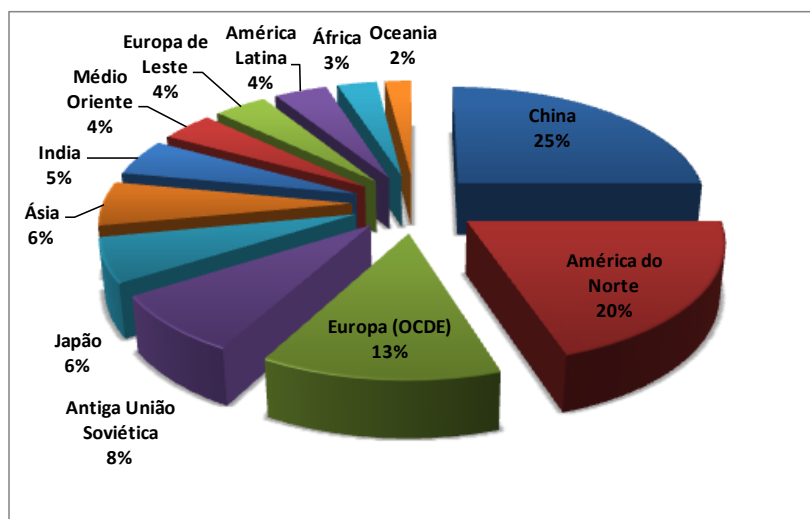


Fig. 1.5 – Emissões de CO₂, em %, a partir de grandes fontes emissoras estacionárias, apresentada por região geográfica. Dados referentes ao ano de 2000, fonte (Rand & Dell, 2008)

Na Tabela 1.5, apresentam-se os valores de emissões de CO₂ para os países mais poluidores e também se apresentam as emissões anuais por habitante.

Tabela 1.5 – Valor das emissões de CO₂ para alguns dos países mais poluidores, fonte (Aswathanarayana, et al., 2010)

País	Emissões de CO ₂ (10 ⁶ t)	Taxa de crescimento de 1990 a 2004 (%)	Emissões anuais de CO ₂ por habitante (t)
EUA	6 046	25	20,6
China	5 007	109	3,8
Rússia	1 524	-23	10,6
Índia	1 342	97	1,2
Japão	1 257	17	9,9
Alemanha	808	-18	9,8
Canadá	639	54	20,0
Reino Unido	587	1	9,8
Coreia	465	93	9,7
Itália	450	15	7,8
Mundial	28 993	28	4,5

Pela leitura da tabela pode-se verificar que a zona da América do Norte se destaca como o maior poluidor *per capita*, as restantes economias desenvolvidas apresentam valores semelhantes, a rondar as 10 t/*per capita*. O mais interessante é verificar que nas economias ainda em desenvolvimento, como a China e a Índia, que já apresentam níveis de emissões relevantes, as suas emissões *per capita* ainda estão bastante abaixo dos restantes. Deste modo é legítimo prever que as emissões destes países continuem a crescer.

De acordo com (Rand & Dell, 2008), se as projeções atuais de consumo de energia se verificarem, para a década de 2020-2030 é esperado um aumento de 50% nas emissões de CO₂. Na Tabela 1.6, apresenta-se uma previsão da evolução das emissões de CO₂ para os atuais 5 maiores poluidores.

Tabela 1.6 – Previsão da evolução das emissões de CO₂ para os 5 países mais poluidores, fonte (Aswathanarayana, et al., 2010)

País	2005		2015		2030	
	Gt	Posição	Gt	Posição	Gt	Posição
EUA	5,8	1º	6,4	2º↓	6,9	2º=
China	5,1	2º	8,6	1º↑	11,4	1º=
Rússia	1,5	3º	1,8	4º↓	2,0	4º=
Japão	1,2	4º	1,3	5º↓	1,2	5º=
Índia	1,1	5º	1,8	3º↑	3,3	3º=

Na Fig. 1.6, apresenta-se uma projeção até 2035, das emissões globais de CO₂, a partir de fontes de combustíveis fósseis.

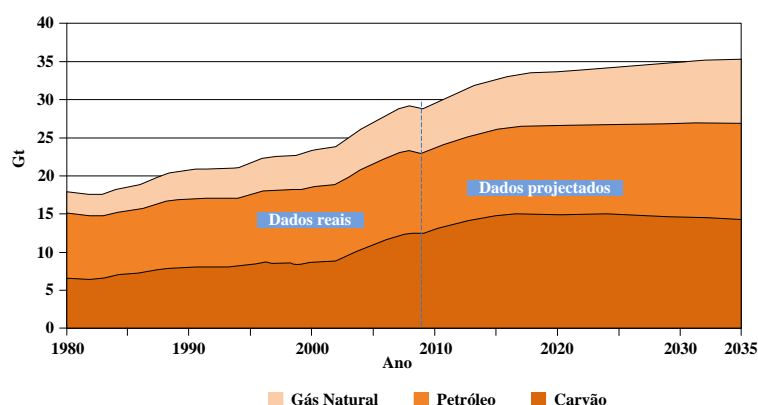


Fig. 1.6 – Emissões reais de CO₂ até 2009 e projetadas até 2035, por fonte de combustível fóssil, fonte (IEA (International Energy Agency), 2010)

Apresenta-se na Tabela 1.7, a quantidade de emissões de CO₂, ao nível mundial, provenientes de várias fontes. Pode constatar-se que os setores da produção de calor e eletricidade e dos transportes representam mais de 50% de todas as emissões de CO₂, afigurando-se como os principais candidatos à implementação de medidas com vista ao CSC.

Tabela 1.7 – Emissões ao nível mundial de CO₂, por setor produtivo, no período de 2000 a 2005, fonte (IEA, International Energy Agency, 2008)

Emissões de CO ₂ por setor produtivo	Emissões 2000 Gt de CO ₂	Emissões 2005 Gt de CO ₂	2000-2005 % de variação
Produção de Eletricidade e calor	8,0	9,6	19,6
Indústria	6,3	6,8	7,1
Transportes	5,0	5,2	3,8
Residencial	1,9	2,2	18,2
Transformação de combustíveis	0,7	0,9	43,1
Comercio	0,7	0,9	33,9
Agricultura	0,6	0,7	7,1
Total	23,2	26,3	13,4

A introdução de veículos alimentados a H₂ proveniente de processos de gasificação com CSC seria outra medida que reduziria significativamente as emissões de CO₂.

Quanto às emissões ao nível do setor industrial, na Fig. 1.7, apresenta-se a distribuição das indústrias mais poluidoras a nível mundial.

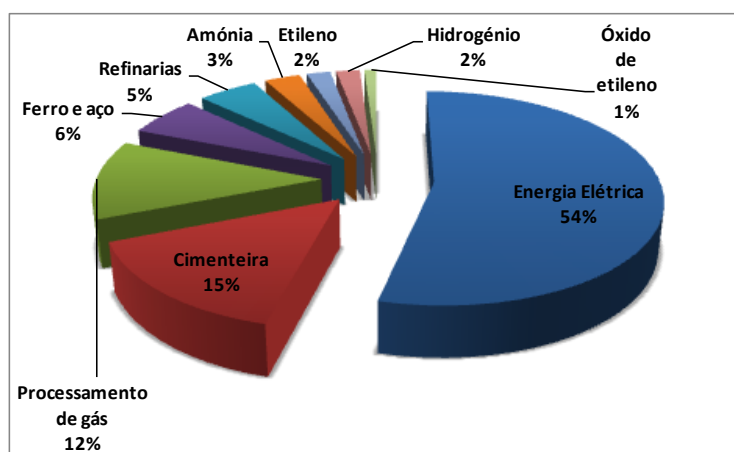


Fig. 1.7 – Emissões de CO₂, em %, a partir de grandes fontes emissoras estacionárias, apresentada por tipo de indústria, referentes ao ano de 2000, fonte (Rand & Dell, 2008)

As tecnologias de produção de H₂ utilizadas atualmente, ainda podem ser otimizadas de modo a minimizar as emissões de CO₂, mas a influência destas alterações processuais será mínima, ao passo que a introdução de tecnologias de CSC, irá ter um grande impacto na quantidade de CO₂ emitido. Uma vez que se pretende que a utilização do H₂ seja livre de emissões de CO₂, na Tabela 1.8, apresentam-se os valores das emissões de CO₂ relativamente ao H₂ produzido. Verifica-se que uma produção de H₂, ambientalmente sustentável, a partir de combustíveis fósseis terá de passar sempre pelo sequestro do CO₂ produzido (Rand & Dell, 2008).

Tabela 1.8 – Razão estimada entre o CO₂ e o H₂ produzidos em grandes centrais de produção de H₂ a partir de gás natural ou carvão, fonte (Rand & Dell, 2008)

Estado de desenvolvimento da tecnologia	Tecnologia	Razão C/H		
		Sem CSC	Com CSC	Variação (%)
Presente	RMV	2,51	0,42	83
Presente	Gasificação do carvão	5,12	0,82	84
Possível no futuro	RMV	2,39	0,35	85
Possível no futuro	Gasificação do carvão	4,56	0,60	87

De acordo com (Rand & Dell, 2008), o processo de CSC envolve 4 passos:

1. **Captura** do CO₂ na fonte de emissão;
2. **Desidratação e compressão** do gás;
3. **Transporte** até ao local de armazenagem;
4. **Sequestro**, com injeção num reservatório adequado.

A economia global do mercado da energia necessita de uma transformação radical nas próximas décadas, quer em termos da forma como esta é produzida quer da forma que é consumida. Esta transformação pode ser conseguida através do aumento da eficiência energética, aumento da utilização de energias renováveis e energia nuclear, captura e armazenamento de CO₂ a uma escala global e o desenvolvimento de meios de transporte livres de emissões de carbono (Aswathanarayana, et al., 2010).

1.3.1 Tecnologias utilizadas na captura do CO₂

De acordo com (Gupta, 2009), as tecnologias utilizadas atualmente na captura de CO₂ englobam a:

1. **Absorção/adsorção** química e física,
2. **Injeção de sorbentes**,
3. **Refrigeração**,
4. **Separação por membrana**.

O uso de membranas na separação do H₂, apresenta a vantagem de com o mesmo equipamento se poderem efetuar duas operações, a purificação do H₂ e a captura do CO₂, o que se reflete em termos de um menor investimento de capital, menores custos de operação e apresentação de sistemas mais compactos, (Li, et al., 2012).

O transporte de CO₂ através de oleodutos já tem vindo a ser utilizado desde à alguns anos pela indústria petrolífera, a título de exemplo, atualmente nos EUA, já se encontram em funcionamento cerca de 2 500 km, com uma capacidade de transporte de 50 Mt CO₂/ano, a uma pressão de trabalho de 10-80 MPa, (Metz, et al., 2005).

O transporte do CO₂ também pode ser efetuado pelos mesmos navios que transportam o GPL, e pode ser transportado no estado líquido a baixa temperatura, a pressões de 6 a 7 bar e temperaturas de -54 a -50°C. Estes navios possuem uma capacidade de 22 000 m³, que corresponde a cerca de 230 000 t de CO₂ líquido, (Metz, et al., 2005).

1.3.2 Sequestro do CO₂

Após a captura do CO₂, este tem ser armazenado (sequestrado), de modo a impedir que volte para a atmosfera. As formas de armazenamento mais estudadas hoje em dia são os seguintes (Hester & Harrison, 2010):

1. **Armazenamento geológico**, em que se procede à injeção de CO₂ em formações geológicas que contêm petróleo, gás e água (aquíferos salinos). Esta é a única opção que se encontra atualmente em utilização comercial, há mais de 30 anos que a indústria petrolífera a utiliza para maximizar a produção petrolífera, (Benson, 2005);
2. **Armazenamento no oceano**, quando armazenado a uma profundidade superior a 3 km o CO₂ torna-se mais denso que a água que o rodeia, impedindo deste modo que este se disperse através da água para a atmosfera, o não impede no entanto a sua dissolução na água. Esta é de todas, a opção mais controversa;
3. **Armazenagem em ecossistemas terrestres**, utiliza-se o processo da fotossíntese como forma de armazenar o CO₂, através de programas de reflorestação e de políticas de utilização de culturas e de zonas de cultivo.

O armazenamento em jazidas de petróleo ou gás, já exploradas e esgotadas, apresentam atualmente as melhores oportunidades de armazenamento do CO₂, uma vez que apresentam (IEA, International Energy Agency, 2008):

1. **Disponibilidade imediata** de extensas áreas geológicas já com as avaliações hidráulicas efectuadas;
2. Presença de **mecanismos de selagem**, adequados para a contenção do CO₂ por grandes períodos de tempo;
3. **Existência de infra-estruturas** necessárias para a injeção do CO₂ (poços, instalações de suporte e possivelmente oleodutos).

Ao nível mundial, as estimativas da capacidade de armazenagem em campos de petróleo e gás esgotados, variam entre as **675 e 1 200 Gt**. No entanto, antes de se utilizarem estas áreas para o sequestro do CO₂, deve ter-se em conta os seguintes fatores (IEA, International Energy Agency, 2008):

1. Avaliação dos impactos que a armazenagem do CO₂ terá na estrutura geológica;
2. Avaliação da integridade do poço de acesso;
3. Avaliação das interações geoquímicas com CO₂ e também com os fluidos existentes nos campos.

De acordo com (Meadowcroft & Langhelle, 2009), prevê-se que durante este século sejam criados projetos economicamente viáveis, com capacidade de armazenagem de 200-2 000 Gt de CO₂, sendo estes distribuídos da seguinte forma:

- 679-900 Gt de CO₂ em jazidas de petróleo e de gás;
- 3-200 Gt de CO₂ em jazidas de carvão profundas;
- 1 000-10 000 Gt de CO₂ em aquíferos salinos profundos.
-

1.4 Economia do Hidrogénio

Só faz sentido avançar com uma economia baseada no hidrogénio, se paralelamente também se avançar com a implementação de medidas efetivas com vista à redução de emissões de CO₂, uma vez que é economicamente mais vantajoso queimar carvão numa central termoelétrica, do que utilizá-lo numa instalação de GICC com captura de CO₂, para a produção da mesma energia elétrica.

Uma “Economia do Hidrogénio” pode definir-se como, um sistema nacional de energia, através do qual o H₂ é o portador de energia que fornece uma fração substancial das necessidades energéticas de um país.

Só se poderá considerar que uma “Economia do Hidrogénio” está realmente implantada, quando este for produzido em larga escala e utilizado como meio preferencial de armazenagem e transporte de energia. Numa fase inicial esta economia baseada no H₂ dependerá da gasificação de combustíveis fósseis com CSC, e a longo prazo, de modo a permitir a sua sustentabilidade, passará a recorrer-se a fontes primárias de energia (renováveis e ou nuclear) serão utilizadas na produção de H₂ (Rand & Dell, 2008).

Desde a década de 1970, que tanto laboratórios privados como estatais, têm vindo a trabalhar com vista a criar uma “Economia do Hidrogénio” e atualmente ainda não se pode dizer que o conseguiram. Este facto atesta sobre as dificuldades encontradas ao nível da produção, armazenagem, transporte e utilização do H₂, pelo que atualmente a introdução de uma economia baseada no H₂ ainda não é exequível (Tabak, 2009).

Ao nível ambiental, o H₂ é um combustível bastante desejável, uma vez que na sua utilização final não produz compostos poluentes, especialmente os relacionados com as alterações climáticas, e é uma fonte segura de fornecimento de energia, pois qualquer país o pode produzir sem depender de terceiros (Ekins, 2010).

As atuais tendências de fornecimento e consumo de energia são economicamente, ambientalmente e socialmente insustentáveis, uma vez que é necessária cada vez mais energia para suprir a diferença entre os países desenvolvidos (EUA, UE) e os países com economias emergentes (nomeadamente China, Índia). Mas ao mesmo tempo, não é possível sustentar indefinidamente o consumo de combustíveis fósseis, por várias razões, uma vez que estes existem em quantidades limitadas, com o aumento da procura o seu custo aumentará e por outro lado é necessário reduzir as emissões de CO₂. Segundo (Armaroli & Balzani, 2011) esta “Economia do Hidrogénio” é justificada pelos seguintes princípios:

1. O Hidrogénio é um dos elementos mais abundantes na terra, e com um ciclo de vida renovável, pelo que o seu fácil acesso em termos estratégicos o torna numa matéria-prima de abastecimento seguro, pelo que não estará sujeita às volatilidades dos mercados internacionais;
2. Vários fabricantes de automóveis já demonstraram que o H₂ tanto pode ser utilizado num motor de combustão interna como numa pilha de combustível, existindo atualmente no mercado vários protótipos em funcionamento;
3. É um processo não poluente, uma vez que a partir da oxidação do H₂ com o oxigénio do ar, se produz eletricidade, calor e água, ao passo que a combustão de combustíveis fósseis também gera CO₂ e uma variedade de outros poluentes;

Como já foi referido atrás, numa economia baseada no H₂, espera-se que uma grande parte da produção seja consumida em pilhas de combustível para produção de eletricidade. A pilha de combustível é um equipamento que produz eletricidade a partir da reação entre uma espécie redutora (H₂) e uma espécie oxidante (O₂ a partir do ar), na presença de um eletrólito e de um catalisador, na Fig. 1.8, apresenta-se o esquema de uma pilha de combustível (Armaroli & Balzani, 2011).

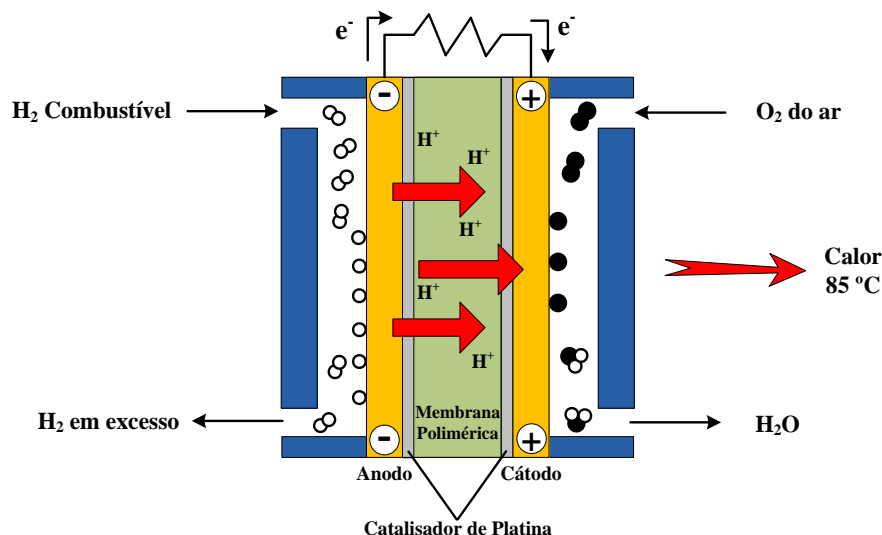


Fig. 1.8 – Pilha de combustível com membrana de permuta de prótons (PEMFC), fonte (Armaroli & Balzani, 2011)

De entre os vários tipos de pilhas, a utilização das pilhas PEMFC tem vindo a ser alvo de um interesse crescente, uma vez que possuem como vantagem sobre os outros tipos, o facto de serem compactas e de possuírem uma elevada capacidade de produção de energia. No entanto, apresentam a desvantagem de necessitarem que o H₂ consumido possua uma pureza elevada, com concentrações de CO inferiores a 10 ppm, de modo a evitar o envenenamento do catalisador. A separação por membranas apresenta-se como uma tecnologia adequada para fornecer o H₂ com as especificações ajustadas à sua operação (Gallucci & Basile, 2008). A utilização futura de pilhas de combustível, está a ser encarada como tecnologia de substituição dos motores de combustão interna em veículos automóveis, turbinas em centrais termoelétricas e em baterias utilizadas em pequenos sistemas portáteis, permitindo deste modo a eliminação das fontes de emissão de CO₂ e de outros poluentes ao nível do ponto de utilização (Abdollahi, et al., 2012)

Presentemente os países possuem uma economia baseada na energia obtida a partir do consumo de combustíveis fósseis, que utilizam tecnologias de produção de energia já amadurecidas e razoavelmente eficientes. Também já possuem infraestruturas de produção, transporte e abastecimento, perfeitamente estabelecidas, fruto de elevados investimentos efetuados ao longo de várias décadas. Para que uma economia baseada no H₂ se imponha, terá de haver uma grande transição entre estas infraestruturas para umas novas, que sejam adequadas à produção e uso do H₂, o que resultará em avultados investimentos. Deste modo, os grandes desafios à implementação de uma “Economia do Hidrogénio”, inclui a resolução de problemas tecnológicos associados, nomeadamente a armazenagem do H₂, desenvolvimento processos produtivos sustentáveis, estabelecimento das infraestruturas adequadas de distribuição e entrega, bem como criação de legislação adequada que permita às tecnologias baseadas no H₂ introduzirem-se no mercado e competir com as tecnologias atuais (Ekins, 2010).

1.5 Tecnologias de produção do H₂

O H₂ pode ser produzido a partir de várias fontes de energia primária (tanto renováveis como não renováveis), e através de vários métodos de produção. Se o H₂ for inserido numa infraestrutura de distribuição, armazenagem e de utilização final generalizada, está criada a chamada “Economia do Hidrogénio”, como se pode ver pela Fig. 1.9.

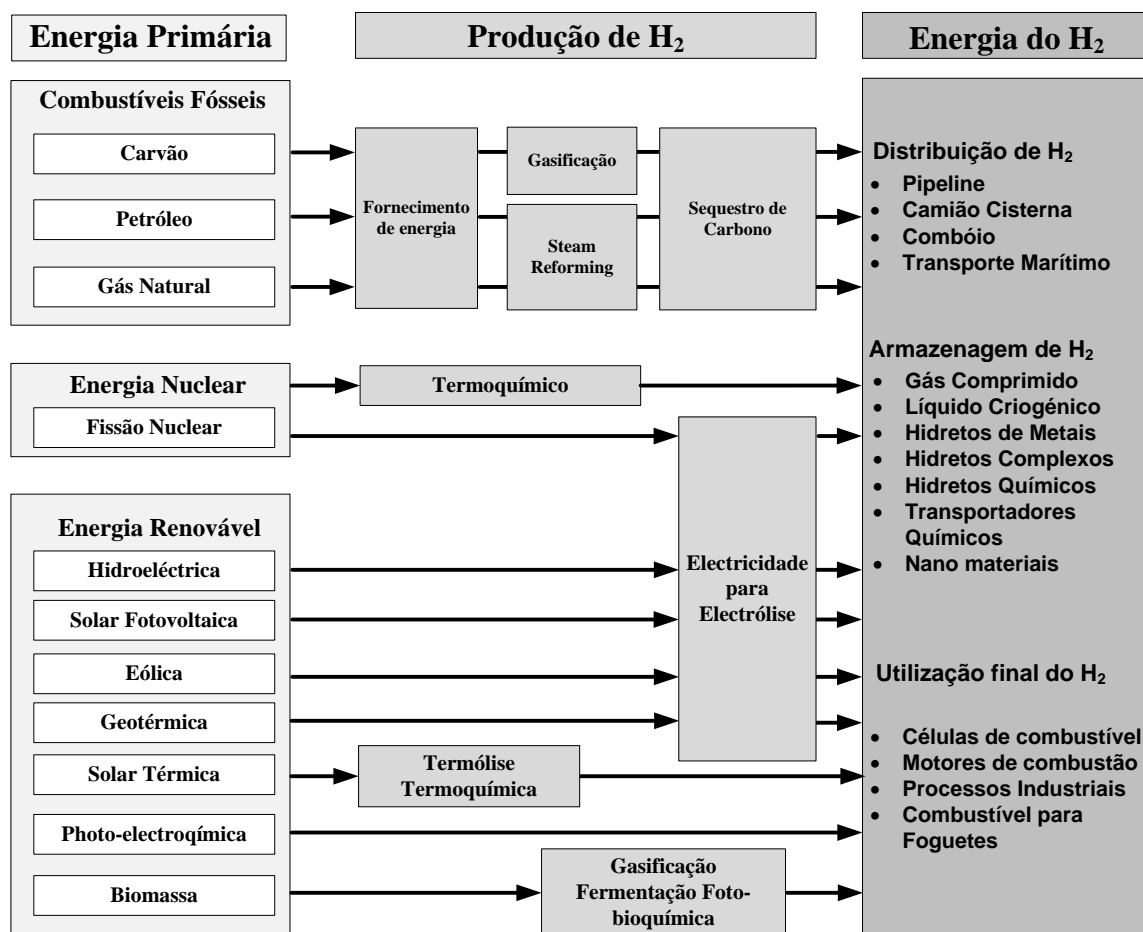


Fig. 1.9 – Economia sustentável de H₂, fonte (Rand & Dell, 2008)

A parte de cima do diagrama, corresponde a uma fase de transição, e que corresponde à utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia primária, numa segunda fase, pós combustíveis fósseis, corresponderá unicamente à utilização de fontes de energia renovável. Nesta fase obtém-se uma forma de armazenagem de uma energia que é “limpa” em praticamente todas as suas fases produtivas (Rand & Dell, 2008).

Uma vez que o trabalho de investigação efetuado no LNEG, se centra na utilização da gasificação para a produção do H₂, bem como na utilização do condicionamento dos gases pelo processo de *Water Gas Shift* (WGS) para maximizar a quantidade de H₂ produzido, o presente trabalho focará com maior detalhe o papel destes dois processos na produção de H₂.

Na Fig. 1.10, apresenta-se uma relação entre os custos de produção e o custo da matéria-prima para várias tecnologias de produção de H₂. Através da sua leitura, verifica-se que o método mais barato de produção de H₂ é a partir da reformação do gás natural, desde que o preço deste não exceda os 5 dólares/GJ³. Atualmente, a utilização do gás natural não está sujeita a taxas de emissão de CO₂, nem à obrigatoriedade de sequestro do CO₂. A introdução destas medidas aumentaria a competitividade da gasificação de biomassa e até da eletrólise face à Reformação de Metano com Vapor (RMV). No entanto RMV tem o problema da volatilidade quanto aos custos de aquisição da matéria-prima, que pode duplicar ou triplicar em curtos períodos de tempo, o que poderá aumentar os custos de produção do H₂ em cerca de 50% (Falco, et al., 2011).

³ Este valor é referente aos EUA, em que o preço do gás natural é de 0,0127 €/kWh. Em Portugal o seu custo é de 0,03271228 €/kWh (ERSE (Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos), 2011).

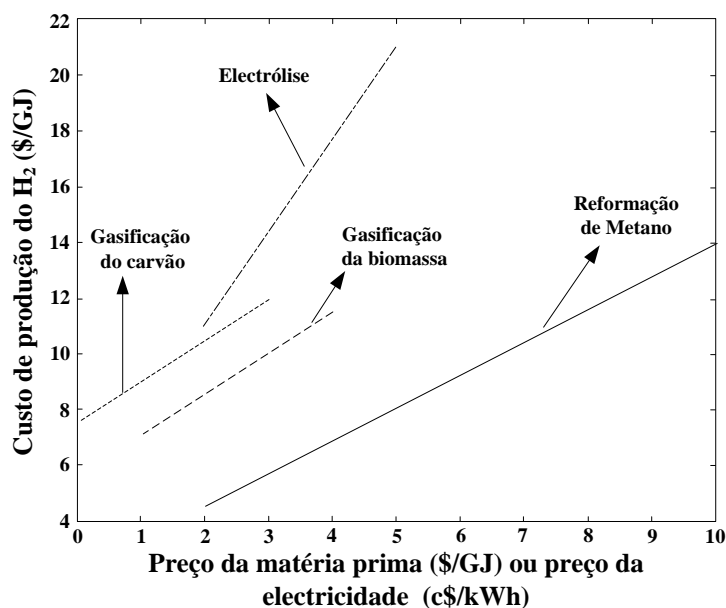


Fig. 1.10 – Custos da gasificação do carvão e biomassa, eletrólise e reformação com vapor relativamente ao custo da respetiva matéria-prima ou da eletricidade para a eletrólise, fonte (Falco, et al., 2011)

1.5.1 Reformação de Metano com Vapor (RMV)

O RMV é considerado uma forma de produção de H₂ bastante eficiente (rendimento de 65 a 75%), e também um dos processos com mais baixo custo, sendo que este processo é largamente utilizado nas indústrias química e de refinação de petróleo, já há muitos anos. De momento, o fornecimento de gás natural é relativamente abundante e barato (o que poderá não se verificar no futuro), e tem a vantagem de já possuir uma rede de distribuição instalada, o que significa que não é necessário investimento para este passo (Davis, 2010).

O RMV consiste na reação do metano com vapor de água na presença de um catalisador, a temperaturas e pressões elevadas produzindo H₂ de acordo com a reação (R 1.1). O CO produzido, será posteriormente alimentado a um reator de WGS, promovendo o aumento da produção de H₂, de acordo com a reação (R 1.2) (Abdollahi, et al., 2012).



A reação (R 1.1) decorre geralmente em reatores de leito fixo à temperatura de cerca de 850°C e pressões acima de 20 bar, sendo a conversão do metano limitada às restrições termodinâmicas associadas ao equilíbrio químico da reação (Basile, et al., 2011).

1.5.2 Gasificação

A gasificação já é um processo bastante antigo, uma vez que já em 1772 o inventor Britânico *William Murdock* (1754-1839), utilizou a gasificação para produzir o chamado gás de cidade (gás de síntese), com o qual iluminou a sua casa (Tabak, 2009).

Por volta de 1920, com a introdução da eletricidade e do gás natural, a utilização do gás de cidade diminuiu, passando a ser utilizado exclusivamente na produção de compostos químicos sintéticos e outros combustíveis (Aswathanarayana, et al., 2010).

A gasificação é um processo através do qual, carvão, biomassa ou outro combustível, reage com vapor e/ou O₂ a temperaturas geralmente entre 750 e 1100°C, sujeito à pressão atmosférica ou pressurizado.

Deste processo resulta a produção do denominado gás de síntese, e que é maioritariamente composto por H₂ e CO. Este gás é posteriormente sujeito a um processo de limpeza, onde são removidos os contaminantes (alcatrão e compostos á base de enxofre, cloro e azoto). De seguida é sujeito á operação de WGS onde se maximiza a produção de H₂ através do consumo de CO e se obtém CO₂ como subproduto, através do mecanismo da reação (R 1.2). Por fim, o H₂ pode ser separado do CO₂, obtendo-se deste último uma corrente concentrada que pode ser capturada e sequestrada (USDE (US Department of Energy), 2011).

Na Fig. 1.11, representa-se um diagrama de uma instalação de gasificação, otimizada para a produção de H₂, uma vez que se utiliza uma unidade de WGS, produzindo um gás composto maioritariamente por H₂ e CO₂. Posteriormente o H₂ será separado dos restantes compostos (por exemplo através do uso de membranas, ou outras alternativas).

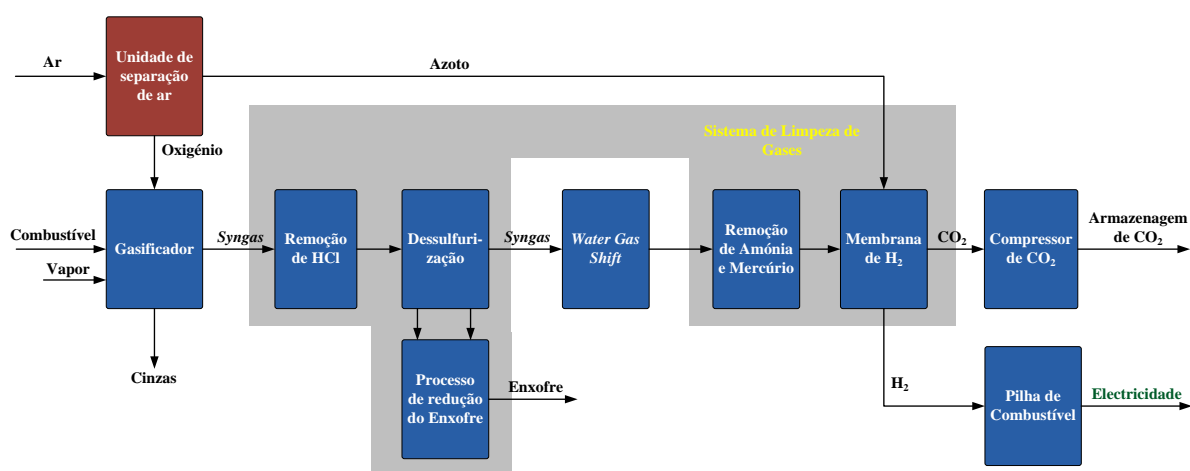


Fig. 1.11 – Diagrama de uma instalação de gasificação, com separação de H₂ por membrana, fonte (USDE (US Department of Energy), 2010)

Apesar de na gasificação os passos iniciais serem mais elaborados, e apresentarem custos mais elevados que uma combustão convencional, a elevada concentração de CO₂ proveniente do reator de WGS (tipicamente 15-60 % em base seca) bem como as pressões elevadas utilizadas na separação do H₂, tornam o processo de captura e sequestro do CO₂ mais barato em comparação com um processo de combustão, tornando a gasificação uma alternativa competitiva relativamente à produção de energia através da combustão, se ambas estiverem sujeitos a efetuar a captura do CO₂ produzido (Rand & Dell, 2008).

As reações que ocorrem dentro de um gasificador são em grande número, e variando na sua extensão consoante o tipo de combustível, condições de operação e até tipo de tecnologia de gasificação utilizada. Segundo (Goswami, 1986) os processos que ocorrem durante a gasificação podem dividir-se em 4 grupos:

1. Secagem do combustível;
2. Pirólise ou desvolatilização – processo através do qual os alcatrões e outros voláteis são formados e libertados;
3. Combustão;
4. Redução.

De seguida desenvolve-se um pouco cada um destes passos.

1. Secagem do combustível

Com o aumento da temperatura dentro do gasificador até valores ligeiramente superiores a 100°C os compostos mais voláteis são vaporizados.

2. Pirólise ou desvolatilização

Com o continuado acréscimo da temperatura, libertam-se as moléculas mais fracamente ligadas à estrutura molecular e inicia-se a decomposição de alguns hidrocarbonetos, reações (R 1.3) a (R 1.5). Este processo depende das propriedades da matéria carbonácea, e determina a estrutura e composição do resíduo carbonoso, que posteriormente será sujeito às reações de gasificação.



3. Reações com o oxigénio molecular (combustão)

O resíduo carbonoso reage com o oxigénio para formar produtos de acordo com as reações (R 1.6) a (R 1.11).



Por exemplo a combustão do metano produz:



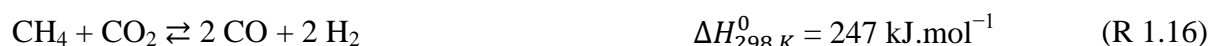
4. Reações com vapor de água e CO₂ (gasificação/redução)

O resíduo carbonoso reage com os compostos existentes no meio reacional para formar produtos de acordo com as reações (R 1.1) , (R 1.2) e (R 1.12) a (R 1.16).





Para o caso do metano:



Dentro do gasificador, atinge-se rapidamente o equilíbrio químico entre as espécies CO, CO₂, H₂ e vapor de água.

O material carbonáceo sofre vários processos de transformação no interior do reator. A quantidade de O₂/ar que alimentada ao reator é limitada de modo a promover a oxidação parcial do material orgânico e produzir CO e energia. Esta energia promove o desenvolvimento das restantes reações secundárias que convertem o material orgânico em H₂, CO e algum CO₂. A gasificação ocorre em duas fases, oxidação e redução do material carbonáceo, uma vez que ocorre em condições sub-estequiométricas de O₂. A primeira fase (oxidação sub-estequiométrica) promove a formação de compostos voláteis e é exotérmica, originando temperaturas de 1400 a 1500 K. Promove também a produção de gases tais como o CO, H₂, CO₂ e vapor de água. A segunda fase (redução) é endotérmica e promove a produção de produtos combustíveis tais como o CO, H₂, CH₄, outros hidrocarbonetos mais pesados e cinzas. A otimização da quantidade de O₂ fornecido, permite que a energia gerada na primeira fase, seja a suficiente para o desencadeamento da segunda fase, obtendo-se deste modo um processo autossuficiente em termos energéticos (Aswathanarayana, et al., 2010).

Apesar do processo de produção de H₂ através da gasificação, ser contínuo, existe a possibilidade de se proceder à armazenagem do H₂ nas horas de vazio e utilizá-lo para produzir eletricidade nas horas de maior consumo, introduzindo uma maior capacidade de produção do sistema electroprodutor (USDE (US Department of Energy), 2010).

Uma das grandes vantagens da gasificação sobre uma central elétrica a partir da combustão de carvão, é que esta necessita de muito menor quantidade de água para operar, e pode ser projetada de modo a reciclá-la, e reutilizá-la (Aswathanarayana, et al., 2010).

A gasificação possui várias vantagens, o que tem vindo a potenciar a sua utilização na indústria química e na produção de eletricidade, de entre essas vantagens, de acordo com (Bennett, 2008), podem-se destacar:

1. Emissões gasosas:
 - a. Baixo índice de emissões em comparação com outros processos, nomeadamente NO_x, SO_x e emissão de partículas;
 - b. A emissão de compostos orgânicos encontra-se abaixo dos limites ambientais;
 - c. As emissões de mercúrio podem ser reduzidas abaixo dos limites ambientais;
2. O SO_x capturado pode ser comercializado como subproduto;

3. As cinzas podem ser transformadas em escória, o que as inertiza em termos de testes de lixiviação;
4. O CO₂ produzido pode ser capturado e armazenado;
5. Podem-se utilizar materiais com baixo valor calorífico como alimentação;
6. Os gasificadores possuem uma grande flexibilidade quanto á variedade de matérias que lhe podem ser alimentadas;
7. A gasificação é um processo termicamente eficiente.

Atualmente, a gasificação é utilizada em várias aplicações, o gás de síntese produzido pode ser utilizado na produção de energia elétrica, como matéria-prima para a indústria química (produção de metanol, DME, síntese química, etc.), produção de vapor para processos industriais e H₂ para a indústria petroquímica, entre outras. Está provado que é uma tecnologia adequada ao nível ambiental, uma vez que permite a conversão de materiais com baixo poder calorífico em compostos químicos de alto valor. A gasificação apresenta um grande potencial, para a produção de H₂, uma vez que o pode fazer de uma forma fiável, e viável em termos económicos e ambientais. A introdução de uma fonte fiável de produção de H₂ em grandes quantidades, permite a sua aplicação de forma economicamente viável em pilhas de combustível instaladas em automóveis. A introdução de avanços tecnológicos no processo de gasificação, bem como no processamento do gás de síntese, ajudarão a justificar em termos económicos a implementação da economia do H₂. Segundo (Bennett, 2008), na gasificação as áreas onde existe potencial para se pode avançar em termos de investigação científica são:

1. Otimização do processo produtivo, de modo a aumentar a flexibilidade no tipo de alimentação a processar, no uso das diferentes tecnologias de produção e no tipo de equipamentos utilizados;
2. No futuro as instalações de gasificação devem se projetadas, com uma flexibilidade que permita a utilização do gás de síntese produzido, de modo a suprir as várias necessidades do mercado. O que inclui a capacidade de coprodução de 2 ou mais produtos, tais como gás de síntese, H₂ ou energia elétrica;
3. Melhoramento na tecnologia de monitorização e controlo do processo de gasificação;
4. Aumentar o tempo de vida dos revestimentos refratários dos gasificadores;
5. Aumentar a eficiência dos equipamentos utilizados;
6. Melhorar a resistência à corrosão por parte dos materiais utilizados a jusante do reator de gasificação.
7. Implementação de tecnologias que permitam a medição da espessura do isolamento do gasificador em tempo real.

De acordo com (Bennett, 2008), as operações de processamento do gás de síntese ainda necessitam de alguns desenvolvimentos, tais como:

1. Tecnologias de processamento e limpeza do gás de síntese, com o objetivo de o tornar mais limpo e de condicionar a sua composição de forma mais eficiente;
2. Tecnologias de CSC, que sejam eficientes e de baixo custo;
3. Pesquisa de catalisadores utilizados nos reatores de WGS que sejam tolerantes ao enxofre, de modo diminuir os custos de processamento do gás de síntese;
4. Desenvolvimentos de novas membranas com baixo custo e que providenciem uma separação/concentração de H₂, CO₂, CO e impurezas gasosas tais como o H₂S. Membranas específicas para a separação do N₂ e O₂ do ar. Os melhoramentos podem incluir a redução do número de passos de um processo ou aumentar a velocidade de processamento;
5. Implementação de tecnologias que permitam a inclusão de membranas de separação de H₂ no interior dos reatores de WGS de modo a realizarem-se as duas operações num só passo, com o objetivo de diminuir os custos de processamento.

1.5.2.1 Tipos de gasificador

No processo de gasificação são utilizadas 3 principais tecnologias, que são classificadas de acordo com o modo de operação do gasificador (Good, et al., 2005):

1. **Leito fixo.** Este tipo de reator pode apresentar várias variantes relativamente à deslocação dos fluxos, podendo subdividir-se em 3 grupos principais:
 - a. **Fluxo ascendente.** O combustível é alimentado pelo topo do reator, deslocando-se no sentido descendente e os agentes de gasificação são alimentados pela base, movendo-se no sentido ascendente. À medida que o gás sai da zona de pirólise, a sua composição exhibe um elevado teor em compostos orgânicos (alcatrões) e partículas, uma vez que os gases produzidos arrefecem à medida que trocam calor com o combustível cada vez mais frio, deixando de existir condições de temperatura para que estes reajam. Neste tipo de reatores, o carbono do combustível é totalmente convertido em gás ou alcatrões, e podem-se utilizar combustíveis com elevado grau de humidade, e de granulometrias variadas.
 - b. **Fluxo descendente.** Os agentes de gasificação deslocam-se na mesma direção que o combustível, nesta configuração, o gás sai do reator pela zona mais quente o que explica a menor produção de alcatrões, uma vez que existem condições de temperatura e de tempo de residência para eles reagirem. O combustível utilizado deve possuir até 15% (m/m) de humidade e a granulometria do combustível já é mais restrita.
 - c. **Fluxo cruzado.** O combustível é alimentado pelo topo, como nos reatores anteriores, e os agentes de gasificação são alimentados pela lateral do reator e saem pela extremidade oposta à que entram. Estes reatores estão projetados para utilizar carvão como combustível, podendo atingir temperaturas da ordem dos 1500°C no seu interior. A possibilidade de operarem a uma pequena escala, torna-os ideais para serem utilizados em Países menos desenvolvidos e como pouca capacidade tecnológica. Estes gasificadores podem ser acoplados a motores de combustão com potências elétricas de menos de 10 kW_e. Apresentam como inconveniente uma baixa capacidade de conversão dos alcatrões, o que implica a utilização de carvões de elevada qualidade (Quaak, et al., 1999).
2. **Leito fluidizado.** Nesta tecnologia utiliza-se um determinado volume de areia que se encontra suportado por um fundo perfurado, e por onde passam os agentes de gasificação (injetados pela base do reator) que vão fluidizar a areia. Neste leito, o combustível fica em contacto com a areia que apresenta um comportamento semelhante a um líquido em ebulição. Uma vez que o leito possui uma grande inércia térmica e um grande coeficiente de transferência de calor, torna-se ideal para manter uma temperatura de reação estável e absorver eventuais flutuações. Este fator torna a tecnologia do leito fluidizado bastante versátil, podendo funcionar com diferentes tipos de combustível, sem se alterar a configuração do reator, bastando para tal ajustar os parâmetros de operação tais como; temperatura, razão de equivalência (RE)⁴, caudais de combustível e de vapor. Apesar da grande flexibilidade quanto ao tipo de combustível a gasificar, este deve possuir um conteúdo de humidade baixo (cerca de 15% (m/m)), e uma granulometria de cerca de 2 cm. Se as partículas de combustível forem demasiado grandes, demoram demasiado tempo a gasificar, uma vez que o calor e os agentes de gasificação demoram muito tempo a difundir-se até ao seu interior. Se forem demasiado pequenas, ou pouco densas, serão arrastadas pelo gás de fluidização, não havendo tempo para as reações de gasificação ocorrerem por completo antes de saírem do gasificador. Estes gasificadores podem operar sob pressão ou à pressão atmosférica e a temperaturas entre 750-950°C, e podem operar em leito borbulhante (BFB) e circulante (CFB).
3. **Fluxo por arrastamento.** Operam a pressões elevadas, e são utilizados principalmente na gasificação de carvão. Neste tipo de tecnologia, o fluxo do combustível e do agente de gasificação é feito em co corrente no sentido descendente. Em contraste com os outros tipos de reatores, a

⁴ A RE pode ser definida como a razão entre o agente oxidante (ar/O₂) efetivamente alimentado e o agente oxidante necessário para uma oxidação estequiométrica de todo o combustível.

temperatura de operação é bastante elevada, encontrando-se acima da temperatura de fusão das cinzas produzidas, pelo que pela base se recolhe uma escória em vez de cinzas. Este gás está praticamente isento de alcatrões ou CH₄, e tem de ser arrefecido antes contactar com os equipamentos de limpeza. O combustível é alimentado numa forma pulverizada e, devido às elevadas temperaturas de operação, utiliza-se oxigénio em vez de ar, o que aumenta significativamente os custos de operação. A necessidade dos materiais a gasificar possuírem dimensões reduzidas, aumenta também os custos do processo e desaconselha a utilização de materiais difíceis de moer nesta tecnologia. As reações ocorrem a temperaturas entre os 950 e os 1100°C, e a pressões de até 10 MPa. No final, como o gás tem de ser arrefecido, aproveita-se o excesso de energia para a produção de vapor.

Atualmente, a nível mundial, encontra-se em construção um grande número de gasificadores a carvão, principalmente na China. Sendo os gases produzidos utilizados na indústria química, fertilizantes e também na produção de energia elétrica de um modo mais eficiente. Em 2004 foram identificadas 117 indústrias a operar com 385 gasificadores, com uma capacidade total de 45 GW, em gás de síntese (Rand & Dell, 2008).

Encontra-se em fase de projeto, a construção de várias instalações de gasificação com uma capacidade de 24,5 GW, em gás de síntese (Liu, et al., 2010).

1.5.2.2 Gasificação de Carvão

O carvão é o combustível fóssil mais abundante na terra, e espera-se que continue a ser uma importante fonte de energia durante as próximas centenas de anos. Ao contrário do petróleo, as jazidas de carvão estão amplamente distribuídas pelo planeta. Atualmente, a nível mundial, cerca de 23% da energia primária consumida provém do carvão, e espera-se que este consumo aumente no futuro. Por exemplo, estima-se que no ano 2025, o consumo mundial de carvão seja de 7,5 Gt, o que é cerca do dobro do carvão consumido no ano de 2004, este valor já engloba a quantidade necessária para a produção de H₂ (Gupta, 2009).

Espera-se que a produção mundial de carvão aumente desde os 2 772 Mtep em 2004 para os 3 779 Mtep em 2030. A maior parte deste carvão será utilizado na produção de eletricidade, no futuro a utilização de caldeiras convencionais a carvão será provavelmente substituída por gasificadores que produzem um gás combustível, que será alimentado a turbinas incorporadas em instalações de GICC (*Gasificação Integrada com Ciclo Combinado*). Em comparação com as centrais convencionais alimentadas a carvão pulverizado, o GICC apresenta as seguintes vantagens (Rand & Dell, 2008):

1. Maior eficiência térmica, através do uso de turbinas a gás (até 55% de eficiência, além de apresentar menor taxa de emissões de carbono e de cinzas por unidade de eletricidade produzida;
2. Muito menor consumo de quantidade de água;
3. Processamento de uma maior variedade de combustíveis, tais como óleos pesados, petróleo, coques e carvões;
4. A captura de CO₂ é mais fácil de implementar na fase de pré-combustão que na de pós-combustão (onde os gases estão diluídos pelo N₂ do ar), consequentemente os custos de captura serão menores;
5. Existe uma elevada taxa de remoção de enxofre (no mínimo 95%)
6. Os gases de exaustão possuem menores teores em NOx, inferior a 50 ppmv;

À medida que as reservas de gás natural se forem esgotando, a gasificação do carvão apresenta-se como a tecnologia do futuro para a produção de eletricidade, a par com as energias renováveis. Uma vez que o carvão ainda será abundante e com uma distribuição geográfica alargada. Todos estes benefícios ainda necessitam de ser provados em instalações à escala comercial. São necessários desenvolvimentos, de modo a aumentar o desempenho e reduzir os custos das tecnologias implementadas, bem como melhorar sua integração com as turbinas a gás e a vapor de modo a maximizar o rendimento das unidades de GICC (Rand & Dell, 2008).

Existem 3 grandes aplicações para a tecnologia da gasificação (Rand & Dell, 2008):

1. Geração de eletricidade a partir do carvão, de uma forma mais eficiente;
2. Produção de combustíveis e outros compostos químicos a partir do carvão;
3. Produção de H₂ a partir de combustíveis sólidos e de óleos residuais.

A utilização do carvão como matéria-prima tem a grande desvantagem, de este não é uma fonte renovável de energia, demorando milhões de anos a ser formado e existindo apenas uma quantidade finita, que depois de consumida, não existirá outro tipo de combustível fóssil que o substitua. A população mundial tem vindo a crescer, bem como o consumo de combustíveis fósseis. As estimativas para as reservas de combustíveis fósseis variam de autor para autor, alguns estimam que as reservas de carvão se esgotarão dentro de 130 anos, de gás natural em 40 anos e de petróleo em 30 anos. Deste modo terão de ser encontradas alternativas ao seu uso, sendo a biomassa uma das opções mais interessantes (Davis, 2010).

1.5.2.3 Gasificação de Biomassa

Antes da descoberta e utilização dos combustíveis fósseis, a humanidade dependia totalmente da utilização da biomassa para suprir as suas necessidades energéticas. De acordo com estudos, a curto e médio prazo, a biomassa apresenta-se com uma das fontes mais viáveis de produção de H₂. Esta afirmação não é consensual, uma vez que existem opiniões que advogam que o uso desta matéria-prima acarreta preocupações ao nível dos custos de aquisição da matéria-prima e da garantia de estabilidade no seu abastecimento. Existem vários tipos de biomassa que podem ser utilizados como fonte de energia na produção de H₂, tais como (Gupta, 2009):

1. Culturas energéticas;
2. Resíduos de limpeza e desperdícios provenientes da atividade agrícola;
3. Resíduos de limpeza e desperdícios provenientes da atividade florestal;
4. Resíduos industriais e municipais, de origem orgânica.

A biomassa é uma fonte de energia renovável, que caso seja gerida de forma sustentável, tem potencial para ser utilizada como a maior fonte de matéria-prima, na produção de H₂ e de eletricidade. A biomassa pode ser gasificada de forma semelhante ao carvão, podendo-se, numa fase inicial, proceder à co-gasificação de carvão com biomassa (Hordeski, 2008).

O processo de gasificação tem a vantagem de ser mais eficiente no processamento da biomassa do que a sua combustão. O gás de síntese produzido na gasificação pode ser usado diretamente em motores de combustão ou turbinas, ou utilizado na produção de H₂, e também pode ser convertido em combustíveis sintéticos através de síntese química, como por exemplo o processo de *Fischer-Tropsch* (Aswathanarayana, et al., 2010).

A título de exemplo pode-se referir a reação de *Fischer-Tropsch*, através da qual se converte o CO e o H₂ em hidrocarbonetos, reação (R 1.17) (Sie & Krishna, 1999):



Onde a espécie “-CH₂” representa um produto final que consiste maioritariamente em hidrocarbonetos parafínicos com comprimentos de cadeia variáveis, (de C1 a C35+) e que pode ser descrita pela seguinte reação geral, (R 1.18):



Existem outras reações, tais como síntese do metanol, do etanol e do amoníaco, entra outras.

1.5.3 Water Gas Shift

A reação de WGS foi descoberta em 1780, por um físico Italiano chamado Felice Fontana e que é representada pela reação (R 1.2) e consiste em (Falco, et al., 2011):

A primeira aplicação industrial da reação de WGS para a produção de H₂, data de 1913, desde então tem sido utilizada para o ajuste da razão H₂/CO nos gases provenientes do reformação de metano com vapor, ou da gasificação de materiais carbonáceos. Atualmente a sua importância tem vindo a aumentar devido à sua aplicação na produção de H₂ para ser utilizado em pilhas de combustível (Babita, et al., 2011)

Hoje em dia, a reação de WGS é utilizado, na indústria química, em vários processos tais como a produção de H₂, NH₃, CH₃COH e no tratamento do gás antes de ser usado em síntese de *Fischer-Tropsch*. A nível comercial, a tecnologia de WGS utiliza normalmente dois reatores de leito fixo, uma vez que a extensão da reação está limitada pelo equilíbrio químico entre as espécies envolvidas. Um dos reatores opera a temperaturas mais elevadas e o outro a temperaturas mais baixas, maximizando-se deste modo a conversão do CO (Abdollahi, et al., 2012). São utilizados catalisadores à base de Fe/Cr para a reação a temperaturas mais altas (300-600°C) e catalisadores à base de Cu/Zn para as temperaturas mais baixas (150-250°C) (Marín, et al., 2012).

A utilização de dois reatores permite a obtenção de menor quantidade de CO não convertido, um menor aumento da temperatura adiabática (a reação é ligeiramente exotérmica) e um melhor controlo do vapor adicionado (Babita, et al., 2011). As principais barreiras à utilização do WGS são as seguintes (USDE (US Department of Energy), 2010):

1. **Intolerância a contaminantes/tempo de vida dos catalisadores**, uma vez que esta reação se desenvolve a seguir ao processo de gasificação, são produzidas impurezas que podem envenenar e desativar o catalisador, nomeadamente compostos à base de enxofre e cinzas. Esta intolerância implica a utilização de sistemas de limpeza de gases após a gasificação, o que irá aumentar os custos de investimento e de operação da instalação.
2. **Limite da temperatura de operação**, a reação de WGS ocorre em duas fases, altas temperaturas (300-450°C) e baixas (200-250°C). Uma vez que o gás de síntese sai do gasificador a temperaturas da ordem dos 750-900°C, o que implica o seu arrefecimento e consequente perda de rendimento do processo. O desafio que esta tecnologia terá de enfrentar no futuro, será o desenvolvimento de catalisadores mais robustos e que permita operar a maiores gamas de temperatura, eliminando deste modo a utilização de dois tipos de catalisadores diferente, o que diminuirá os custos de operação.
3. **Reações paralelas indesejadas**, qualquer reação que tenha como produto outros compostos que não sejam o CO₂ e o H₂, são indesejadas e como tal devem ser minimizadas.

1.5.4 Gasificação Integrada com Ciclo Combinado (GICC)

O processo de gasificação pode ser integrado num ciclo combinado, passando a denominar-se por GICC, promovendo, deste modo, um aumento na eficiência do processo. Neste tipo de instalação, o gás de síntese produzido no gasificador é alimentado a um sistema de ciclo combinado, ver Fig. 1.12, de modo a aumentar o rendimento global do processo. Uma vantagem deste processo, é que o CO₂ pode ser facilmente separado do gás de síntese e posteriormente sequestrado, uma vez que esta corrente não se encontra diluída pelo N₂ do ar, com aconteceria no caso de uma combustão. Como o CO₂ já vem pressurizado desde o processo de separação a partir do gás de síntese, pode ser capturado e sequestrado de uma forma mais económica em comparação com um processo de combustão. Deste modo, a tecnologia de gasificação do carvão, apresenta-se como uma boa solução para a produção de H₂ e de eletricidade, em grande escala e de forma centralizada, onde se processam grandes quantidades de carvão e uma vez que a tecnologia de captura e sequestro de CO₂ pode ser gerida de uma forma mais eficiente (Corbo, et al., 2011).

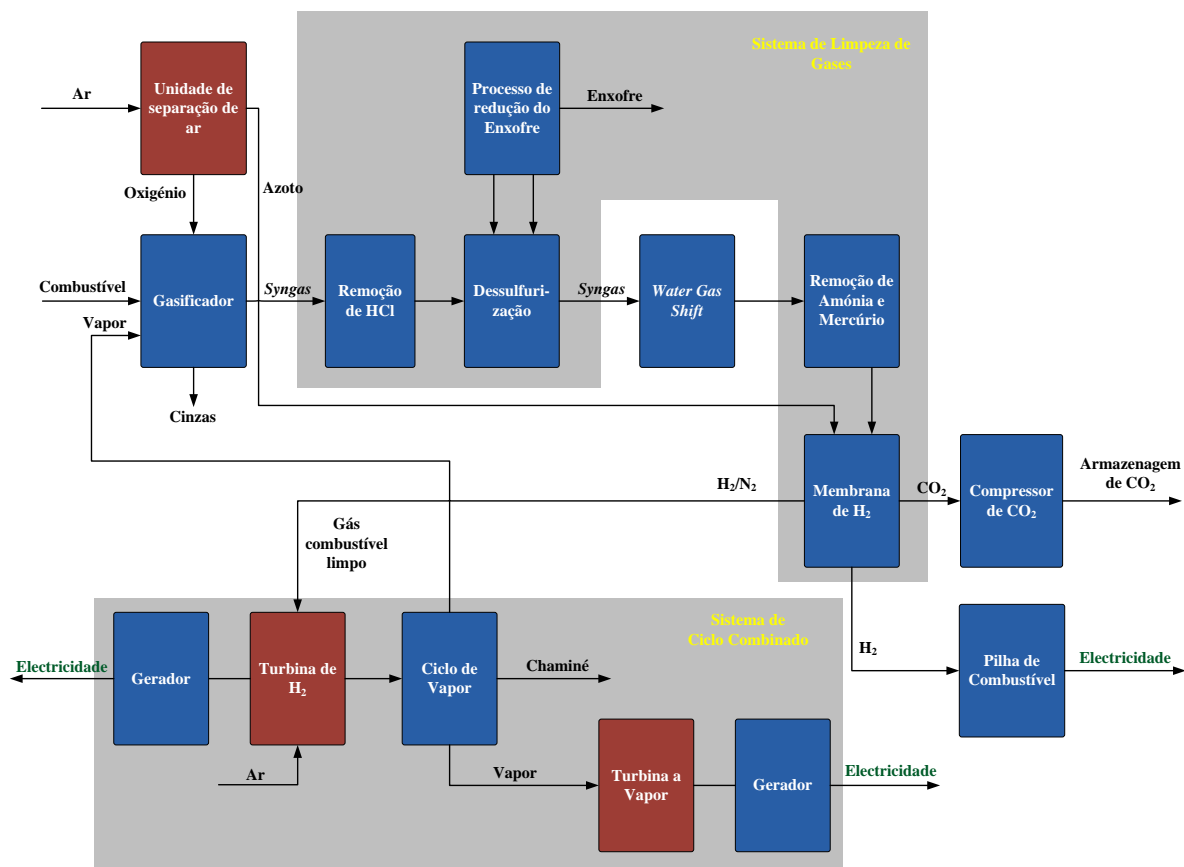


Fig. 1.12 – Instalação de GICC, com separação de H₂ por membrana, fonte (USDE (US Department of Energy), 2010)

Instalações que utilizem a tecnologia atual para atingirem uma captura de 90% do CO₂ produzido, necessitam de um maior consumo de combustível. Estima-se que o consumo de combustível aumente 11-22% para um ciclo combinado a gás natural, 14-25% para sistemas de GICC a carvão e 25-50% para os vários tipos de centrais convencionais a carvão pulverizado (o incremento no consumo é estimado com base na comparação entre a mesma instalação com e sem captura de CO₂) (Rand & Dell, 2008).

Estudos técnicos e económicos indicam que o gasificador de uma instalação de GICC deverá processar 2000-3000 t/dia de carvão, produzindo gás de síntese com uma eficiência energética de 75-80%. Se todo este gás for alimentado a uma turbina de combustão, a energia elétrica gerada será da ordem dos 270-420 MWe, o que dá em média um consumo de carvão de 0,3019 t.MWe⁻¹.h⁻¹, com uma eficiência global de 38-45%, embora se admita que seja espectável que se atinjam os 50% (Rand & Dell, 2008).

A título de comparação, cada grupo gerador da central termoeleétrica de Sines possui uma potência de 298 MWe e consome 2554 t.dia⁻¹, o que corresponde em média um consumo de carvão de 0,3571 t.MWe⁻¹.h⁻¹, com uma eficiência global na ordem dos 33% (EDP (Energias de Portugal), 2007)

Existe atualmente um pequeno número de instalações de GICC a operar comercialmente a nível mundial, e nenhuma utiliza ainda a tecnologia de separação do H₂ por membranas. As instalações de GICC, sem captura de CO₂, não são economicamente competitivas com as centrais termoeleétricas convencionais a carvão também sem captura de CO₂, uma vez que necessitam de um maior investimento inicial. No entanto nas instalações de GICC a captura de CO₂ é mais barata que nas centrais termoeleétricas a carvão, tornando-as uma opção economicamente competitiva em comparação com as centrais convencionais. De acordo com (USDE (US Department of Energy), 2010), um estudo conduzido pelo NETL (*National Energy Technology Laboratory*) indica que existem vantagens ambientais e económicas na incorporação de tecnologias avançadas (tais como, membranas de separação, sistemas de limpeza de gases a altas temperaturas, turbinas da nova geração e sistemas avançados de separação de N₂/O₂).

Em resumo, a tecnologia de GICC só consegue ser competitiva face às centrais termoelétricas convencionais, caso seja implementada uma política efetiva de redução das emissões de CO₂, envolvendo a sua captura e sequestro.

As principais barreiras técnicas e económicas que devem ser ultrapassadas de modo a permitir uma implementação efetiva da produção de H₂ em instalações de GICC são as seguintes (USDE (US Department of Energy), 2010):

1. **Custos elevados.** Os custos atuais das tecnologias de produção de H₂ a partir do carvão terão de ser reduzidos, também se terão de efetuar melhorias na eficiência do processo, bem como uma redução nos custos de capital e de operação. Apesar dos custos de investimento serem elevados, nas duas últimas décadas este valor tem vindo a baixar significativamente (Liu, et al., 2010).
2. **Falta de demonstração das tecnologias mais recentes.** Muitos dos novos processos de separação, tais como a separação de H₂ por membranas, ainda não foram testados a uma escala industrial, de modo a poder apurar-se o seu potencial em termos de custos e de uma integração eficiente nos sistemas de produção de H₂ a partir do carvão.
3. **Diagramas de processo mais complexos.** Processos que necessitam de um elevado número de equipamentos, requerem uma maior área de implementação, e geralmente também são mais complexos de operar e controlar em termos de eficiência.
4. **Integração de processos.** Na qual vários processos ou operações são integradas numa única unidade, tais como a integração dos processos de limpeza de gases com a reação de WGS e separação de H₂. Esta solução oferece vantagens ao nível do aumento de escala do equipamento, maior eficiência e menores custos. Esta integração de processos implica investimentos de pesquisa e desenvolvimento de modo a estabelecer a sua viabilidade técnico-económica.

A tecnologia de GICC, além de possuir uma eficiência mais elevada que as tecnologias concorrentes, também possui um melhor comportamento a nível ambiental. O processo de limpeza de gases trata a corrente gás de síntese a pressões elevadas, antes da sua combustão, tornando-se deste modo economicamente mais rentável que os sistemas de limpeza pós combustão que operam à pressão normal e têm de lidar com a diluição dos gases de combustão por parte do N₂. As emissões de poluentes de uma instalação de GICC são cerca de apenas 10% dos verificados numa central convencional da mesma dimensão. A remoção de enxofre é cerca de 99%, com emissões de cerca de 25 mg/m³ e consome 40-60% menos água (Liu, et al., 2010).

1.6 Tecnologias de separação do H₂

As tecnologias mais utilizadas na separação de H₂, hoje em dia são (Liu, et al., 2010):

1. **Pressure Swing Adsorption (PSA).** Esta tecnologia é utilizada em operações estacionárias e em grande escala, tais como, refinação de petróleo, produção petroquímica e gasificação do carvão, uma vez que se apresenta como a opção mais viável economicamente. Para operações em menor escala, a PSA torna-se economicamente menos atrativa que a tecnologia das membranas;
2. **Separação por membrana.** Tem vantagens, sobre a PSA; uma vez que este processo é controlado mais facilmente, porque assumindo que a alimentação varia pouco em composição, basta controlar a temperatura, pressão de alimentação e pressão do permeato para obter uma corrente estável de produto. No caso da PSA a operação de separação é efetuada por ciclos em vários leitos, o que implica uma constante monitorização e controlo;
3. **Processo criogénico.** Funciona através da diferença nas temperaturas de condensação dos componentes do gás alimentado, através da condensação parcial da corrente gasosa. Esta técnica é muito utilizada na separação do H₂ dos outros compostos (geralmente hidrocarbonetos). Também é utilizada na separação CO (com elevada pureza) a partir de uma corrente de gás de síntese. Apesar do sistema criogénico poder ser utilizado na produção de H₂ puro, a partir de gás de síntese, este tem vindo a ser substituído pelo PSA, quando o produto principal é o H₂ (Gupta, 2009).

Devido aos elevados custos de investimento, a tecnologia criogénica é utilizada em grandes instalações com recuperação de hidrocarbonetos líquidos. A PSA tem a desvantagem de possuir um menor rendimento na quantidade de H₂ recuperado (USDE (US Department of Energy), 2010).

O funcionamento da separação por PSA, assenta num princípio simples, as “impurezas” existentes na corrente que contém o H₂, são adsorvidas através do contacto com os micro e mesoporos de um adsorvente sólido (zeólitos, carvão ativado, sílica e gel de alumina), a pressões relativamente elevadas. Este adsorvente encontra-se empacotado em colunas que operam alternadamente. Depois do adsorvente estar saturado, coloca-se em operação outra coluna, e diminui-se a pressão no interior da coluna, o que provoca a diminuição da pressão parcial dos gases adsorvidos, promovendo a sua desadsorção e permitindo a reutilização do material adsorvente. Como já foi referido atrás, o sistema PSA utiliza a adsorção em multicolumnas que operam numa sequência cíclica de processos não isotérmicos, não isobáricos e em estado não estacionário. Estes passos incluem os processos de adsorção/desadsorção e uma variedade de etapas complementares, destinados a maximizar a produção de H₂ com elevado grau de pureza, a diminuir o consumo de material adsorvente e a otimizar a eficiência global do processo de separação (Liu, et al., 2010).

1.7 Tecnologia de separação de H₂ através do uso de membranas

1.7.1 Enquadramento

De acordo com a definição dada pela IUPAC (IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1996), descreve-se uma membrana como uma estrutura que possui dimensões laterais muito superiores à sua espessura, e através da qual pode ocorrer transferência de massa sob a ação de várias forças, tais como gradientes de concentração, pressão, temperatura, potencial elétrico, etc..

O primeiro estudo científico focado na utilização de membranas de paládio (Pd), para a obtenção de H₂ puro, encontra-se disponível desde 1955 na base de dados da *Elsevier Scopus*. Atualmente, nesta base de dados, já se encontram registados mais de 6 000 artigos científicos sobre este assunto. Hoje em dia, a aplicação de membranas de Pd na separação de gases, e mais concretamente na purificação de correntes ricas em H₂, já se encontra bem estabelecida. Como se pode verificar pela Fig. 1.13, o interesse científico pela aplicação destas membranas tem vindo a aumentar ao longo do tempo (Falco, et al., 2011).

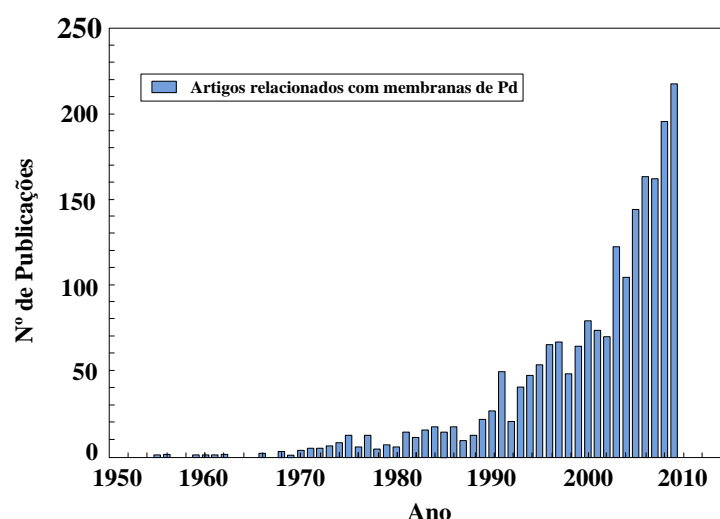


Fig. 1.13 – Número de artigos publicados por ano referentes a aplicações de membranas de Pd, fonte (Falco, et al., 2011)

Nos EUA o desenvolvimento da tecnologia de separação de H₂ através de membranas, tem por objetivo atingir as seguintes capacidades (USDE (US Department of Energy), 2010).

1. **Final de 2008:** operação a 0,68 Kg de H₂.dia⁻¹;
2. **Final de 2010:** operação a 5,44 Kg de H₂.dia⁻¹;
3. **Final de 2012:** operação a 45-90 Kg de H₂.dia⁻¹;
4. **Final de 2015:** aumento de escala dos módulos de membranas, de modo a permitir a execução de testes com 4 t de H₂.dia⁻¹;
5. **Início de 2019:** aumento de escala dos módulos de membranas, de modo a permitir a execução de testes integrados com 35 t de H₂.dia⁻¹.

A tecnologia de separação por membranas tem tido um grande desenvolvimento nos últimos 50 anos, tornando a sua aplicação a nível industrial uma opção cada vez mais viável, atualmente são utilizadas em aplicações como a osmose inversa (para a purificação de água) ou a filtração (de bactérias). A utilização de membranas apresenta as seguintes vantagens (Kluiters, 2004), (Basu, et al., 2004):

1. O seu uso geralmente implica o consumo de pouca energia;
2. Tecnologia compacta e de baixo peso;
3. Necessita pouca intensidade laboral para operar;
4. Exige pouca manutenção
5. Utiliza condições de operação suaves;
6. Sistemas modulares em que é fácil efetuar um aumento de escala, ou de operar a capacidade parcial;
7. Ausência de aditivos;
8. Possibilidade de combinação com outras técnicas de separação.
9. Sistema de operação amigo do ambiente

Por outro lado apresentam como desvantagens:

1. Tendência para colmatar com impurezas;
2. Tempo de vida curto;
3. Ou possuem uma baixa seletividade ou um baixo fluxo;
4. O aumento de escala acarreta poucas vantagens em termos de economia de escala.

As membranas podem classificar-se de acordo com base na sua natureza, regime de separação e geometria, como se pode ver pela Fig. 1.14.

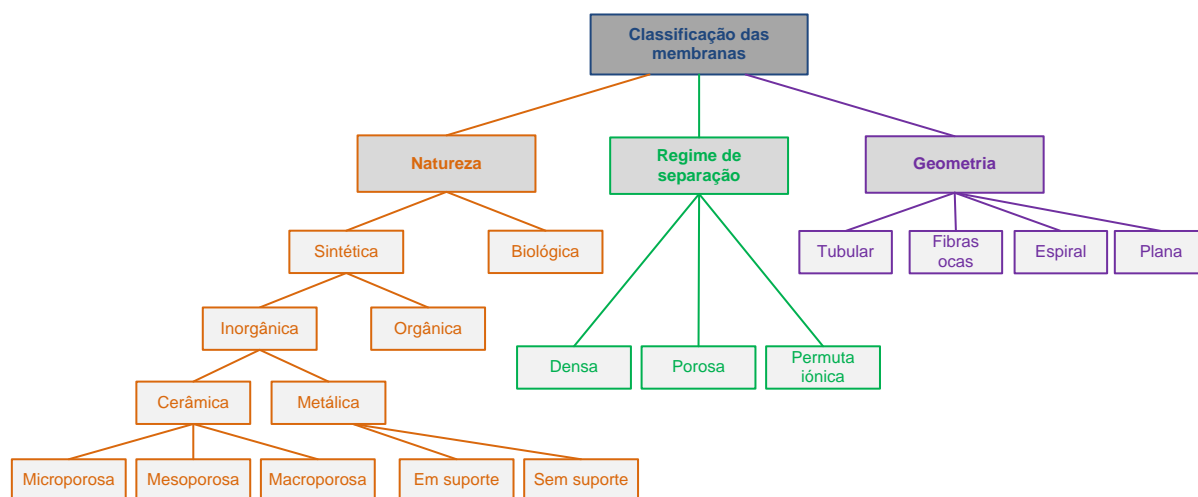


Fig. 1.14 – Esquema geral de classificação dos vários tipos de membranas, fonte (Falco, et al., 2011)

De notar que as características das membranas sintéticas e biológicas diferem muito entre si, tanto em termos de funcionalidade como de estrutura. As biológicas podem ser fabricadas sem grande dificuldade, mas possuem algumas limitações, tais como temperatura de operação (abaixo dos 100°C), pH, problemas relacionados com a sua limpeza e suscetibilidade a ataques microbiológicos. As membranas sintéticas orgânicas (poliméricas) operam a baixas temperaturas, entre os 100-300°C, enquanto que as inorgânicas (cerâmicas e metálicas) podem operar a temperaturas superiores, entre os 200–800°C. As cerâmicas diferem entre si de acordo com o diâmetro de poro (dp); microporosas (dp<2 nm), mesoporosas (2nm <dp<50 nm) e macroporosas (dp>50 nm) e podem operar a temperaturas elevadas, até aos 1000°C (Falco, et al., 2011).

De acordo com a sua geometria, as membranas subdividem-se em tubulares, fibras ocas, espiras e placa plana. Apresentam-se de seguida algumas das características que as distinguem (Falco, et al., 2011):

1. **Tubulares** – São fáceis de limpar, e apresentam bom controlo hidrodinâmico, e têm como inconvenientes o facto de necessitarem de um elevado volume por unidade de área e de serem caras;
2. **Fibras ocas** – São consideradas como alternativas práticas e baratas relativamente aos processos convencionais de separação química e física. Apresentam elevadas densidades de empacotamento e devido à sua integridade estrutural conseguem suportar pressões relativamente altas. Possuem elevada flexibilidade tanto no desenho do sistema como na sua operação;
3. **Espiras** – Possuem a vantagem de serem compactas, apresentarem boa relação área/volume e custos de investimento e operação baixos. Têm como inconvenientes não serem adequadas para a utilização com fluídos viscosos e serem difíceis de limpar;
4. **Placa plana** – Apresentam relações moderadas de área/volume, no entanto estão sujeitas a entupimentos devido à existência de pontos de estagnação, são difíceis de limpar e são dispendiosas.

De acordo com (Falco, et al., 2011), ao nível de operação, as membranas também se podem classificar de acordo com o seu mecanismo de separação, sendo considerados três mecanismos:

1. **Separação baseada nas interações entre as moléculas e a superfície da membrana** – denominado mecanismo de difusão multicamada; e/ou por diferenças entre o diâmetro médio do poro e a distância média entre moléculas do fluido – denominado mecanismo de *Knudsen*;
2. **Separação baseada na diferença de difusividade e solubilidade das substâncias na membrana** – denominado mecanismo de solução/difusão;
3. **Separação devido à diferença de carga das espécies a serem separadas** - chamado efeito eletroquímico.

Existem 2 mecanismos principais de permeação, que varia de acordo com o tipo de membrana (Kluiters, 2004):

1. **Membranas densas** – difusão através da estrutura do material;
2. **Membranas porosas** – difusão através dos poros.

No caso de membranas densas (o qual corresponde ao tipo de membrana utilizada na parte experimental do presente trabalho), o mecanismo de separação que ocorre neste tipo de membrana é o de solução/difusão, através do qual uma corrente gasosa é alimentada sob pressão e as moléculas que são adsorvidas, dissociam-se na interface gás/membrana (Fase 1), ver Fig. 1.15. Os átomos são posteriormente adsorvidos ao nível atómico no interior da membrana, difundindo-se de seguida através desta e recombina-se de novo em moléculas na interface gás/membrana, posteriormente são desadsorvidas da superfície da membrana, ficando sujeitas a baixa pressão. Esta corrente gasosa passa a denominar-se por permeato (Fase 2). Uma vez que as moléculas de outros compostos não possuem a mesma afinidade pelo material que compõe a membrana, não a atravessam, obtendo-se assim uma corrente de permeato de grande pureza. A corrente não permeada é denominada por retentato (Falco,

et al., 2011). A reação de adsorção e divisão do H₂ em átomos na superfície de Pd tem um calor de adsorção de -87 kJ/mol (Skorpa, et al., 2012).

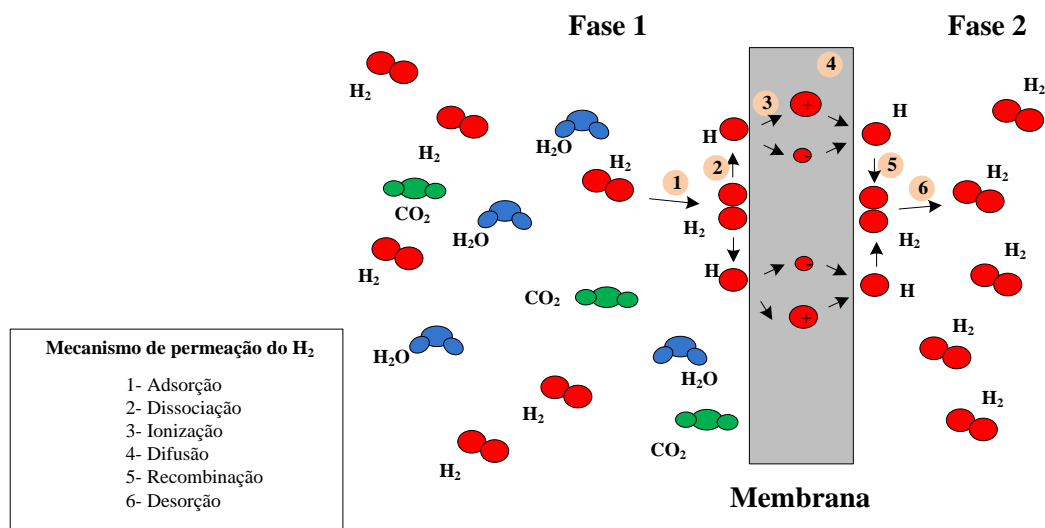


Fig. 1.15 – Mecanismo de permeação do H₂, pelo mecanismo de solução/difusão, através de uma membrana metálica densa, fonte (Falco, et al., 2011)

De acordo com (Kluiters, 2004), no caso das membranas porosas, existem 4 tipos de mecanismos de permeação, através dos quais se efetua a separação, ver Fig. 1.16:

- a. Difusão de *Knudsen* – ocorre através de membranas com poros profundos e com diâmetros pequenos (2-50 nm), este mecanismo oferece pouca separação e seletividade em comparação com os restantes mecanismos;
- b. Difusão superficial – as moléculas de gás são adsorvidas pelos poros e migram ao longo da sua superfície, uma vez que com a adsorção das moléculas, o diâmetro efetivo do poro diminui, o que por sua vez implica a diminuição da passagem do número de moléculas que possuam afinidade reduzida para com o material da membrana. Este efeito só se verifica para determinados intervalos de temperatura e de diâmetro de poros. A difusão superficial pode ocorrer em simultâneo com a difusão de *Knudsen*;
- c. Condensação capilar – ocorre se uma fase condensada tapar completamente os poros, deste modo só esta substância consegue permear através da membrana. Os fluxos e seletividades são geralmente elevados, no entanto as condições para que a condensação capilar ocorra dependem da composição do gás, tamanho dos poros e uniformidade dos mesmos;
- d. Peneiração molecular – ocorre para diâmetros de poro de 3 a 5 Å, para este tamanho de poro só as moléculas mais pequenas o podem permear. Este método é utilizado na separação de moléculas com diferentes diâmetros cinéticos.

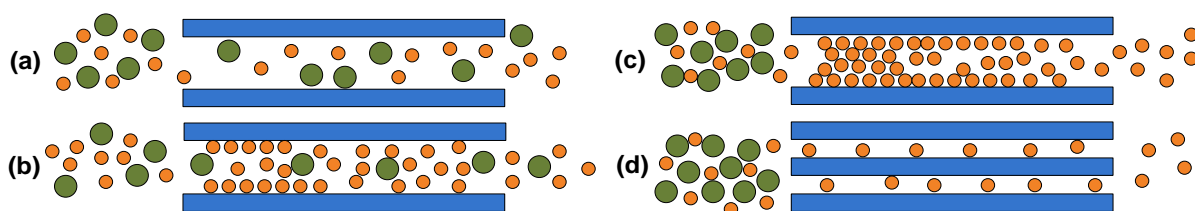


Fig. 1.16 – Mecanismos de transporte em membranas porosas: (a) difusão de *Knudsen*, (b) difusão superficial, (c) condensação capilar, (d) peneiração molecular, fonte (Kluiters, 2004).

Em alguns casos, as moléculas podem circular através das membranas porosas por mais do que um destes mecanismos.

Define-se o número de *Knudsen* como a razão entre a distância média entre colisões das moléculas (λ) e o diâmetro médio dos poros (L), conforme apresentado na equação (E 1.1).

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad (\text{E 1.1})$$

Para valores de $Kn \ll 1$ domina o transporte viscoso (*Poiseuille*), que é não seletivo.

As membranas podem ser utilizadas em duas configurações diferentes, tal como se encontra representado na Fig. 1.17:

1. Co-corrente, onde o gás combustível e o gás de arraste que flui na zona do permeado, percorrem a membrana na mesma direção;
2. Contra-corrente, onde o gás combustível e o gás de arraste que flui na zona do permeado, percorrem a membrana em direções opostas.

Outra alternativa será a utilização de uma bomba de vácuo, que provoca a diminuição da pressão no lado do H₂ permeado e evita a utilização do gás de arraste, esta poderá ser a melhor solução para aplicações que necessitem de H₂ não diluído.

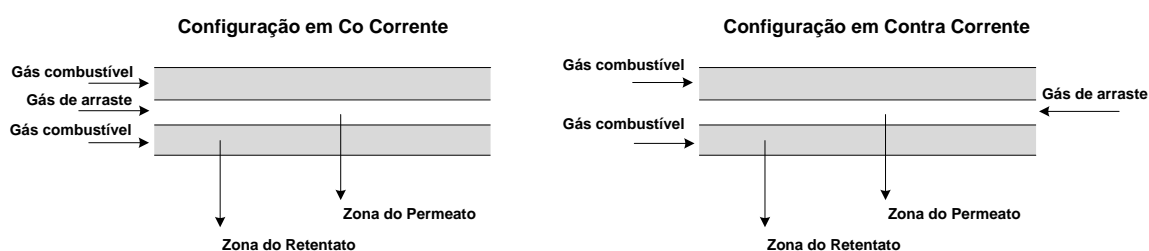


Fig. 1.17 – Separação por membrana em co-corrente e contra-corrente, fonte (Falco, et al., 2011)

De acordo com especificações aceites internacionalmente, para que o H₂ possa ser utilizado em pilhas de combustível (PEMFC), a sua pureza deve ser superior a 99,99%, este grau de pureza é atingido pelas membranas de metal denso num só passo, enquanto que as membranas porosas e poliméricas necessitam de vários passos para a atingirem, o que implica a recompressão do gás e consequente diminuição da eficiência energética do processo (Liu, et al., 2010).

Como resultado da estratégia de implementação da tecnologia de membranas, espera-se que o desenvolvimento de módulos avançados de separação de H₂ através do uso de membranas venha a permitir, um aumento da eficiência das unidades produtoras de H₂, que em combinação com o CSC irão reduzir significativamente as emissões gases com efeito de estufa. Quando se utilizam membranas para a separação do H₂, este é permeado através da membrana e arrastado por uma corrente de azoto (N₂), proveniente de uma unidade de separação de ar, de modo a diminuir a pressão parcial do H₂, uma vez que esta aumenta o seu fluxo através da membrana. O CO₂ permanece no lado não permeado da membrana, o que lhe permite manter a pressão elevada, diminuindo deste modo a quantidade de energia necessária para o comprimir até à pressão necessária para o seu sequestro.

Os avanços na tecnologia de separação por membranas possuem, o potencial de reduzir custos, aumentar a eficiência do processo e simplificar os sistemas de produção de H₂. De acordo com (USDE (US Department of Energy), 2010), as características mais desejadas num processo de separação por membrana são:

1. Elevado fluxo de H₂ com baixas perdas de pressão,
2. Produção de H₂ e CO₂ a pressões altas,

3. Tolerância a contaminantes (em especial o CO e compostos com enxofre),
4. Baixo custo,
5. Funcionamento à mesma temperatura da operação que o precede (250-500°C).

Em comparação com o processo *Selextol* (tecnologia já implementada e utilizada na captura de CO₂), existe um aumento de eficiência da unidade em cerca de 2,9% e também é um processo que requer a utilização de menos equipamentos, o que se traduz em menores custos de investimento, de operação e de manutenção. Muitas das membranas utilizadas atualmente ainda se encontram em fase de desenvolvimento, mas devido às suas características possuem o potencial de produção de H₂ com uma pureza de 99,99% (USDE (US Department of Energy), 2010).

1.7.2 Membranas em Pd

Foi durante o século XIX (década de 1860) que se descobriu que o Pd apresentava a propriedade de ser uma substância muito permeável ao H₂, desde então tem sido alvo de extensos estudos em termos da sua elevada permeabilidade, solubilidade e seletividade relativamente ao H₂ (Iwuchukwu & Sheth, 2008). Por outro lado, estas membranas apresentam uma permeabilidade muito baixa para os restantes gases, que se considera como sendo nula para todos eles (Knapton, 1977).

De acordo com (Kluiters, 2004), desde a segunda metade dos anos 1990 que se tem vindo a utilizar membranas de Pd na produção de H₂ puro, que é utilizado na indústria electrónica.

De entre as espécies químicas permeáveis ao H₂, encontram-se os metais dos Grupos III-V da tabela periódica, e também o níquel (Ni), a platina (Pt) e o Pd e as suas ligas e os metais. De entre estas, o Pd e as suas ligas, são as mais estudadas e que apresentam maior potencial, devido elevada permeabilidade ao H₂, à sua compatibilidade química com a maioria dos hidrocarbonetos presentes nas correntes gasosas a separar e também devido à sua seletividade teoricamente infinita relativa ao H₂ (Hatlevik, et al., 2010).

Como se pode verificar pela Fig. 1.18, apesar do nióbio (Nb), vanádio (V) e tântalo (Ta) apresentarem

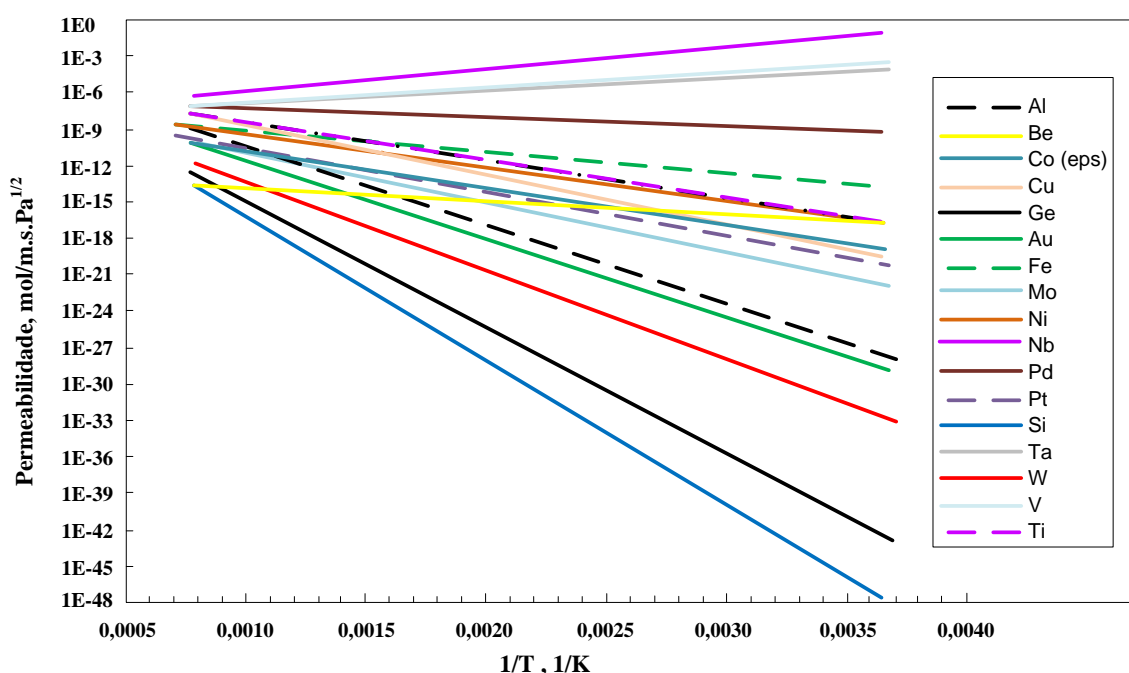
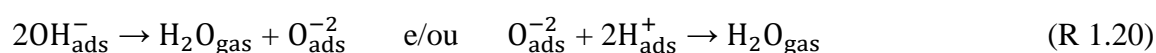
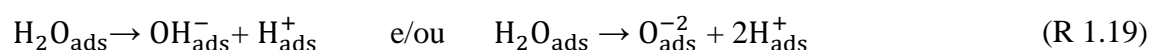


Fig. 1.18 – Permeabilidade do H₂ através de diferentes metais, fonte (Falco, et al., 2011)

O maior problema que resulta da utilização de membranas de Pd na separação do H₂ consiste, num fenómeno denominado fragilização pelo hidrogénio ou “*hydrogen embrittlement*”. Quando a temperatura e pressão de operação se situam abaixo dos 300°C e 2,0 MPa respetivamente, ocorre a formação de um β-hidreto de metal que é nucleado a partir de uma fase α, resultando numa dilatação na estrutura cristalina e não numa alteração de configuração, o que provoca grandes tensões na estrutura, e consequente fragilização. Deste modo, as membranas de Pd puro ficam fragilizadas ao fim de alguns ciclos de transição α↔β. A solução para se evitar este problema, passa pela utilização do Pd sob a forma de uma liga metálica em vez de puro, sendo a liga de Pd-Ag (Paládio-Prata) a mais utilizada. A importância da Ag deve-se ao seu comportamento como dador de eletrões, que é semelhante ao do átomo de hidrogénio para com o Pd. Deste modo, a Ag e o hidrogénio irão competir entre si pelo papel de dador de eletrões, sendo que a Ag possui a vantagem de já estar incorporada na matriz cristalina da liga metálica. A utilização do Pd apresenta outro problema, que é o envenenamento da sua superfície por parte de vários compostos, tais como vapores de mercúrio (Hg), sulfureto de hidrogénio (H₂S), tiofeno (C₄H₄S), arsénico (As), hidrocarbonetos insaturados, compostos clorados provenientes de matéria orgânica, devendo ser dada particular atenção aos seguintes aspetos (Falco, et al., 2011):

1. **Envenenamento por compostos á base de S**, uma vez que a membrana de Pd é envenenada irreversivelmente transformando-se em sulfureto de paládio (PdS), o que provoca o aparecimento de fissuras na matriz cristalina;
2. **Envenenamento por CO**, a presença deste gás na corrente gasosa, vai impedir o fluxo de H₂ permeado, uma vez que o CO também é adsorvido pela superfície da membrana, desalojando o H₂ e competindo com ele pelo acesso aos centros ativos. Este problema torna-se mais significativo a baixas temperaturas (< 150°C) e para concentrações elevadas de CO;
3. **Envenenamento pelo vapor de água**, o seu efeito é mais acentuado que o provocado pelo CO, uma vez que as moléculas de H₂O se dissociam na superfície da membrana, reação (R 1.19) podendo-se recombinar de acordo com a reação (R 1.20) produzindo oxigénio atómico (O_{ads}⁻²) que contamina a superfície de Pd;



4. **Envenenamento por coque**, o que diminui a permeância e a seletividade da membrana após o contacto com coque a temperaturas elevadas e deve-se ao facto do carbono penetrar na matriz de paládio e de provocar a sua expansão e consequente falha.

O envenenamento por vapor de água ocorre para temperaturas abaixo dos 450°C e é completamente reversível, na realidade não se trata de um envenenamento mas de uma competição entre o O_{ads}⁻² e o H₂ pelos núcleos de adsorção na superfície da membrana. Esta competição verifica-se para baixas temperaturas porque o mecanismo de permeação é controlado por adsorção, enquanto que para temperaturas elevadas a permeação do H₂ é controlada por difusão (Catalano, et al., 2011).

De momento, a aquisição de membranas de Pd ainda é muito onerosa, pelo que uma redução de custos passará pela introdução de membranas com menor teor em Pd ou por reduzir a espessura da membrana. Em alguns casos, a permeabilidade das ligas de Pd é superior á do Pd puro, como se pode verificar através da visualização da Tabela 1.9. Assim, verifica-se que uma liga de Pd-Ag com 23% de Ag, apresenta uma permeabilidade 1,7 vezes superior á do Pd puro. A membrana de Pd-Cu apresenta o máximo de permeabilidade para uma composição de 40% de Cu, o que é interessante em termos de custos de fabrico, apesar destas membranas sofrerem diminuição da permeação do H₂ quando expostas a temperaturas superiores a 900°C por longos períodos de tempo (Falco, et al., 2011).

Existem dois tipos de membrana à base de Pd, as porosas que apresentam um fluxo de H₂ elevado e uma seletividade baixa, e as densas, que apresentam pelo contrário um fluxo baixo e uma seletividade elevada.

Tabela 1.9 – Permeabilidade do H₂ para várias composições de ligas de Pd, à temperatura de 350°C, fonte (Falco, et al., 2011)

Liga metálica	% de massa, para Permeabilidade máxima	Permeabilidade normalizada (Pe _{liga} /Pe _{Pd})
Y	10,0	3,8
Ag	23,0	1,7
Ce	7,7	1,6
Cu	40,0	1,1
Au	5,0	1,1
Ru, In	0,5-6,0	2,8
Ag,Ru	30,2	2,2
Ag, Rh	19,1	2,6
Pd, puro	-	1,0

Em condições normais de operação, existem 4 causas principais, que são responsáveis pela diminuição do tempo de vida útil de uma membrana (Liu, et al., 2010):

1. **Fragilização da membrana**, devido ao contacto com o H₂;
2. **Fadiga da estrutura do material**, devido às repetidas ações de expansão e contração da membrana;
3. **Diferenças entre o coeficiente de expansão térmico do material da membrana e o suporte onde esta assenta** (geralmente metal);
4. **Defeitos na camada que suporta a membrana**, que causam o aparecimento de fissuras ou ruturas na membrana (para o caso de membranas em suporte).

Está demonstrado experimentalmente que o tratamento das membranas de Pd com ar a 300°C, aumenta a sua permeabilidade à passagem do H₂, especialmente as compostas por ligas de Pd-Ag. A oxidação das membranas pelo ar não altera a sua seletividade para com o H₂. Este tratamento com ar já se tornou comum, apesar do seu mecanismo ainda não estar bem compreendido, apresentando-se três hipóteses como as mais prováveis (Zhang, et al., 2012):

1. Limpeza da superfície da membrana;
2. Alterações na microestrutura (aumento de área superficial);
3. Aumento da taxa de sorção de H₂.

Para o caso das membranas constituídas por ligas de Pd-Cu, verificou-se que quando expostas ao H₂S, o fluxo de H₂ que passa através delas diminui bastante. Quando estas membranas eram expostas ao ar e a temperaturas de até 500°C, não só recuperavam o fluxo inicial de passagem de H₂, antes do envenenamento pelo H₂S, como até o ultrapassavam. Verificou-se também que esta exposição ao ar aumenta a rugosidade da superfície da membrana, e consequentemente a sua área superficial, que aumenta em cerca de 30%. Este aumento de área é responsável pelo aumento na taxa de dissociação do H₂ e aumento do seu fluxo através da membrana (Zhang, et al., 2012).

As membranas constituídas por metal denso (preferencialmente em ligas de Pd), apresentam uma grande seletividade na separação do H₂, o que as torna na escolha preferencial por parte de muitas entidades, para testes em sistemas integrados para a produção de H₂, com elevada pureza, para ser consumido em células de combustível (Liu, et al., 2010).

Por outro lado as membranas em que o Pd é depositado num suporte poroso tal como o aço *Inox*, *Inconel* ou *Hasteloy*, apresentam uma espessura muito baixa, 3-20 µm, boa resistência mecânica e

permitem um elevado fluxo de H₂. A fabricação através da utilização do processo de deposição de uma fina camada de metal, a partir de uma solução de metalização autocatalítica, sem a aplicação de corrente elétrica, permite uma produção elevada bem como a aplicação a qualquer tipo de geometria (Koc, et al., 2011). De acordo com (Hatlevik, et al., 2010), desde 1967 até 2007, a permeância do H₂ aumentou $\approx 1,5 \times 10^{-4}$ mole.m⁻².s⁻¹.Pa^{-0,5} em 1967 para $\approx 1,7 \times 10^{-3}$ mole.m⁻².s⁻¹.Pa^{-0,5}, presentemente, este progresso deve-se aos avanços tecnológicos que permitiram a criação de películas de Pd cada vez mais finas, passando de uma espessura de 25 µm para 3 µm. As técnicas utilizadas são: deposição física de vapor, galvanização e deposição não eletroquímica. Como suporte utilizam-se materiais porosos tais como vidro, material cerâmico, metal e materiais compósitos (camadas cerâmicas assentes em suportes de aço Inox).

As membranas em Pd utilizadas na obtenção de H₂ puro, têm geralmente a forma tubular ou de placas planas. Estas membranas necessitam de possuir robustez suficiente de modo a serem capazes de resistir aos ciclos térmicos (entre a temperatura ambiente e a temperatura de operação ~500 °C) e de pressão a que são sujeitas, por este facto a sua estrutura tem estar livre de defeitos e as ligações das membranas ao restante equipamento devem se efetuadas de modo a evitar a degradação microestrutural do material (Ryi, et al., 2009).

Podem-se utilizar vários tipos de membranas para a separação do H₂, na Tabela 1.10, efetua-se uma comparação entre as membranas de Pd e as outras.

Dependendo das condições de operação, das características do gás a separar e do grau de pureza pretendida para o H₂, assim se pode escolher o tipo de membrana mais adequado.

(Nam, et al., 2009) empregou uma membrana de Pd-Cu (espessura de 25 µm) em suporte de aço Inox, para separar H₂, e concluíram que ao fim de 3 meses de utilização esta ainda mantinha o mesmo nível de seletividade e de estabilidade física e morfológica.

Tabela 1.10 – Propriedades relevantes apresentadas pelas diferentes membranas na separação do H₂, fonte (Kluiters, 2004)

	Metálicas densas (Pd)	Polímero denso	Cerâmicas microporosas	Carbono poroso	Cerâmicas densas
Temperatura de operação	300-600 °C	<100 °C	200-600 °C	500-900 °C	600-900 °C
Seletividade ao H₂	>1000	Baixa	5-139	4-20	>1000
Fluxo de H₂ (10⁻³ mol/m².s) com ΔP=1 bar	60-300	Baixo	60-300	10-200	60-80
Estabilidade	Transição de fase	Dilatação, compactação e resistência mecânica	Estabilidade em presença de H ₂ O	Fragilidade e oxidação	Estabilidade em CO ₂
Desativação	H ₂ S, HCl e CO	HCl, SO _x e CO ₂	---	Forte adsorção de vapores orgânicos	H ₂ S
Materiais de construção	Ligas de Pd	Polímeros	Sílica, alumina, zircónio titânio e zeólitos	Carbono	Cerâmicas condutoras de prótons
Mecanismo de transporte	Solução /difusão	Solução /difusão	Peneiração molecular	Difusão superficial e peneiração molecular	Solução /difusão (condução de prótons)

As membranas depositadas em suportes porosos, são manufaturadas através de 3 técnicas deposição não elétrica (*electroless plating* (ELP)), deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* (CVD)) e eletrodeposição (*electroplating* (EP)), os suportes mais utilizados são a alumina (Al₂O₃), aço

Inox e o vidro (Yun & Oyama, 2011). Estas membranas pelo fato de serem mais finas (1-5 µm) permitem utilizar altas pressões do lado do retentato, que apesar das perdas de carga através da parede da membrana, ainda é suficiente para evitar o uso de gás de arrasto do lado do permeato, tal como reportado por (Mejdell, et al., 2009).

(Chen & Hsu, 2011) e (Hara, et al., 2012) confirmam que para o caso de membranas de maior espessura, acima de alguns microns o passo limitante à permeação do H₂ é a difusão do H_{atômico} através da membrana, ao passo que nas de menor espessura os processos de superfície podem ser os passos limitantes. (Sato, et al., 2012) estudou o comportamento de dois tipos de membranas⁵ à base de Pd, em condições de operação idênticas para várias misturas de H₂/CO₂ e H₂/H₂O, tendo verificado que estas apresentavam comportamentos ligeiramente diferentes.

Quando se pretendem áreas de filtração elevadas, pode recorrer-se ao uso de membranas dispostas em multicanal, ver Fig. 1.19, que combinam várias membranas num único substrato poroso. Este tipo de membrana também é adequado para a separação do H₂. De notar que cinética da permeação é ligeiramente influenciada pela resistência à difusão no interior do substrato que envolve as membranas (Hu, et al., 2008).

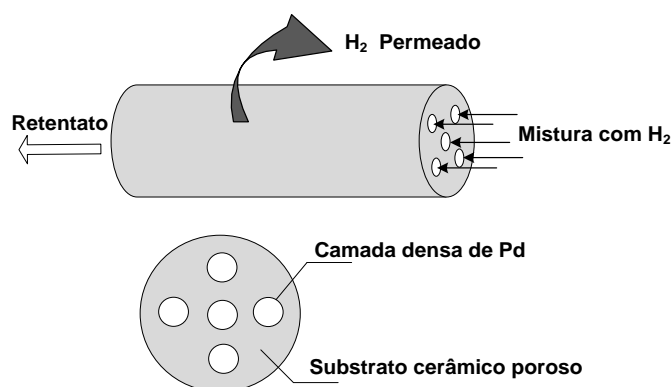


Fig. 1.19 – Membrana em multicanal, fonte (Hu, et al., 2008)

1.7.3 Reatores de WGS com membranas integradas

Além da colocação do sistema de membrana após as etapas de produção de H₂, também se encontra em fase de estudo a possibilidade da incorporação de membranas, no interior do reator onde se conduz a reação de WGS. Tem sido abundante a produção científica relativa à utilização de membranas seletivas em reatores de WGS (reatores de membrana), com 750 artigos publicados sobre o assunto em revistas científicas da especialidade em 2009, dos quais 220 são referentes à utilização de membranas à base de Pd (Falco, et al., 2011).

A utilização desta tecnologia tem a vantagem de deslocar o equilíbrio químico da reação de WGS, no sentido do aumento da produção H₂, de acordo com princípio de *Le Chatelier* (García-García, et al., 2012). O objetivo deste tipo de configuração consiste, em combinar num mesmo passo a operação de reação de WGS com a separação do H₂. Nesta configuração, a membrana é colocada dentro do reator sendo o catalisador empacotado entre a parede interior do reator e a parede exterior da membrana, como se pode ver pela Fig. 1.20, deste modo a reação e a separação ocorrem em locais distintos. O reator de membrana geralmente consiste numa de geometria multitubular, em que o catalisador se pode colocar de acordo com vários arranjos, de acordo com (Kluiters, 2004):

1. Na parte de fora da membrana, em contacto com a corrente gasosa a separar/reagir;
2. Incorporado numa camada exterior da membrana;

⁵ Uma membrana obtida por deposição química de vapor de Pd num suporte poroso de α -Al₂O₃ e outra membrana obtida por deposição não elétrica de Pd num suporte poroso de α -Al₂O₃.

3. Incorporado no interior da membrana.

O primeiro arranjo é a opção mais simples, uma vez que é mais fácil de preparar e de operar. E em caso de necessidade o catalisador pode ser facilmente substituído. Para as outras configurações a mudança de catalisador implica a mudança de toda a membrana, o que acarreta maiores custos (Kluiters, 2004). Os tubos são construídos por um material compósito que aglomera várias camadas diferentes, sendo uma delas seletiva à permeação pelo H₂ (Marín, et al., 2012).

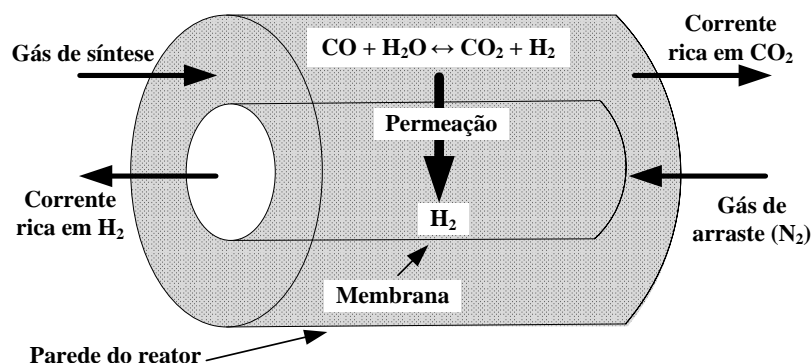


Fig. 1.20 – Permeação do H₂ através de um reator de membrana, fonte (Rand & Dell, 2008)

O H₂ contido no gás de síntese bem como o produzido através da reação de WGS, (R 1.2) é permeado através da membrana de modo a que o equilíbrio da reação se desloque no sentido do aumento da produção de H₂, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*. Do lado da corrente rejeitada, obtém-se o H₂ não recuperado, CO₂ e H₂O. Deste modo obtém-se uma corrente rica em H₂ e outra rica em CO₂.

A utilização de membranas no interior do reator de WGS promove um aumento na produção de H₂ (conversões acima do equilíbrio termodinâmico), uma redução no consumo de vapor de água (diminuição de custos operacionais) e a corrente rejeitada, que é rica em CO₂, já se encontra pressurizada, o que facilita o seu posterior sequestro (Abdollahi, et al., 2012). Uma vez que a utilização de membranas permite que o equilíbrio químico se desloque no sentido do aumento da produção de H₂, pode-se utilizar um só reator de WGS a operar a temperaturas intermédias (350-450 °C) em vez de dois reatores, um a temperaturas mais elevadas e outro a mais baixas, conforme já descrito atrás, o que irá diminuir os custos de investimento (Marín, et al., 2012).

Uma das questões mais importantes, relacionada com a utilização de reatores de membrana, prende-se com o facto de as reações que nele ocorrem serem tanto de natureza endotérmica como exotérmica. Caso ocorram várias reações em simultâneo, estas podem-se anular termicamente, caso contrário, pode ser necessária a colocação de um equipamento de permuta de calor, o que acarreta maiores dificuldades tanto na conceção, como na operação do reator (Kluiters, 2004).

Os reatores de membrana podem distinguir-se em duas categorias, de acordo com o tipo de membrana utilizada, e de acordo com (Skorpa, et al., 2012), podem dividir-se em:

1. **Porosas**, que podem ser do tipo zeólitos;
2. **Densas**, são geralmente compostas por Pd ou suas ligas, que é suportado num material poroso tal como o aço ou a alumina, uma vez que para se obter um fluxo de H₂ elevado, a espessura da camada de Pd deve ser o mais fina possível, geralmente da ordem de alguns microns.

A escolha do tipo de membrana a introduzir no reator de WGS deve ter em conta alguns aspetos, tais como (Babita, et al., 2011):

1. Produtividade;
2. Permeabilidade e seletividade;
3. Durabilidade;

4. Compatibilidade com o catalisador;
5. Integridade mecânica.

De acordo com (Koc, et al., 2011), a utilização de membranas no interior de reatores de WGS permite uma recuperação de H₂ acima dos 90%, bem como uma conversão do CO acima dos 95%. Estas membranas compostas por ligas de Pd, são suportadas em metais porosos, tais como o aço Inox, *Inconel* ou *Hasteloy*, uma vez que exibem uma elevada seletividade à permeação pelo H₂ e podem ser utilizadas a temperaturas de 300-500 °C e pressões de 20-60 atm.

1.7.4 Reatores de Reformação com Vapor, com membranas integradas

Como já foi referido anteriormente, atualmente cerca de 50% do H₂ produzido é proveniente da reformação de metano com vapor, e tal como no processo de WGS é vantajoso incorporar membranas no interior do reformador com vapor, uma vez que interessa deslocar o equilíbrio químico da reação (R 1.1) no sentido da produção de H₂.

Ao deslocar-se o equilíbrio químico no sentido dos produtos, pode-se operar o reator em condições de temperatura e pressão mais suaves (T≈450°C e P=3-9 bar) e obter o mesmo rendimento que um Reformador com vapor tradicional, ou operar nas mesmas condições de pressão e temperatura que um Reformador com vapor tradicional (T≈850°C e P=20-30 bar) e obter um rendimento superior (Basile, et al., 2011).

(Carrara, et al., 2011) estudou a aplicação de sistemas de membranas em vários locais de uma unidade de reformação com vapor e concluiu que para que esta seja economicamente viável, ainda é necessário aumentar a sua permeabilidade ao H₂ ou diminuir os seus custos.

Num trabalho anterior efetuado por (Nam, et al., 2000), num reator de reformação de metano com vapor com uma membrana de Pd-Ru integrada, a operar a 500 °C, verificou-se um aumento significativo na conversão do metano que passou de 57% num reator convencional de leito fixo para os 80%. Verificou-se também que uma diminuição no caudal de gás alimentado ao reator, ou um aumento no caudal de arraste do permeato, aumenta ainda mais a conversão do metano. Para uma temperatura de 600°C, a conversão do metano foi de quase 100%. Deste trabalho concluiu-se que seria viável o uso de uma membrana de Pd-Ru com 10 µm de espessura, tanto a nível técnico como económico. (Gade, et al., 2009) confirmou os resultados descritos anteriormente em termos de desempenho e em termos do aumento significativo da resistência mecânica da membrana de Pd-Ru relativamente às de Pd puro.

1.7.5 Barreiras à implementação da tecnologia das membranas

Para que a tecnologia de separação de H₂ por membranas possa ser implementada em pleno, terão de se ultrapassar algumas barreiras, de modo a possibilitar uma redução nos custos de produção e um aumento da eficiência das membranas, o que implica a resolução de alguns problemas tais como, os referidos por (USDE (US Department of Energy), 2010) e (Falco, et al., 2011):

1. **Perda de integridade estrutural e de desempenho** - Dependendo das condições de operação, a superfície das membranas está sujeita a rearranjos atômicos, criação de rugosidades, formação de orifícios e colmatação da superfície da membrana por parte de impurezas, todos estes efeitos afetam a integridade estrutural e performance das membranas;
2. **Ciclos térmicos** - Os ciclos térmicos de aquecimento e arrefecimento, a que as membranas estão sujeitas provocam a sua fragilização e consequente perda de durabilidade e tempo de vida, este problema tem maior impacto nas membranas depositadas em suporte cerâmico uma vez que as diferenças de dilatação dos dois materiais acelera o processo de degradação da estrutura;
3. **Envenenamento das superfícies catalíticas.** Para que as membranas metálicas funcionem corretamente, necessitam de dissociar a molécula de H₂ em hidrogénio atômico, antes que este se possa difundir através da superfície. A presença vestigial de contaminantes, em particular enxofre,

pode causar o envenenamento dos locais cataliticamente ativos, diminuindo a eficiência de separação da membrana;

4. **Defeitos de fabrico.** A deposição química de uma película fina de Pd, ou da membrana em liga de Pd nas estruturas de suporte está sujeita à criação de defeitos no produto final, pelo que a produção de membranas por estes métodos em grande escala, acarreta desafios que ainda falta superar. O fabrico de membranas microporosas acarreta a redução do tamanho dos poros, que é conseguida através de técnicas de deposição química. Atualmente, ainda não existem técnicas de deposição que garantam a homogeneidade final do tamanho dos poros;
5. **Dificuldades em garantir a estanquidade das vedações.** Quando se utilizam materiais cerâmicos; é difícil conseguir vedações estanques a temperaturas e pressões elevadas,
6. **As tecnologias de separação não operam à temperatura ótima do processo (gasificação).** É necessária a criação de métodos de separação que operem nas mesmas condições que os processos situados a montante, eliminando deste modo a necessidade de se recorrer a arrefecimento e/ou reaquecimento, o que permite tornar o processo mais eficiente;
7. **Fragilização dos metais por ação do H₂.** Abaixo dos 300°C, o H₂ induz mudanças na fase cristalina nos metais que compõem alguns tipos de membrana, provocando a sua fragilização. Esta fragilização reduz o tempo de vida e a eficiência da membrana. O H₂ também fragiliza a estrutura dos aços estruturais que suportam a membrana;
8. **Desenvolvimento de materiais não preciosos e de baixo custo com capacidade de separar o H₂.** Os materiais que atualmente compõem as membranas são caros e disponíveis em quantidades relativamente pequenas para uma produção em larga escala.
9. **Metodologias de fabrico.** Uma meta crucial que ainda precisa de ser alcançada, é a produção de membranas com uma camada fina, com elevada seletividade, permeabilidade e estabilidade,
10. **Melhoria da resistência ao envenenamento e durabilidade das membranas.** Os estudos atualmente disponíveis, apenas se reportam a algumas centenas de horas de operação, o que é insuficiente para se determinar a fiabilidade do produto;
11. **Integração das membranas no ambiente reacional.** De modo a que o H₂ produzido seja separado de imediato, o que implica a resolução de problemas relacionados com as temperaturas e pressões elevadas e com a presença de contaminantes.

1.8 Desafios futuros à implementação da “Economia do Hidrogénio”

O desenvolvimento de métodos de produção de H₂ a partir combustíveis fósseis, associados a tecnologias de CSC, ainda está dependente de tecnologias que atualmente se encontram em fase de desenvolvimento, sendo o objetivo de vários programas de desenvolvimento. Segundo (USDE (US Department of Energy), 2010), podem referir-se as seguintes tecnologias como as que são alvo de maior atenção:

1. Captura e sequestro de CO₂;
2. Sistemas avançados de gasificação de carvão, incluindo os sistemas de alimentação;
3. Projeto eficiente do gasificador, bem como da engenharia dos materiais;
4. Tecnologias eficientes de limpeza do gás combustível;
5. Tecnologias avançadas para produção de membranas;
6. Módulos de pilhas de combustível, que produzam energia elétrica a partir do H₂ produzido;
7. Implementação de turbinas que operem com H₂ como combustível.

1.9 Revisão bibliográfica

Para a preparação do presente trabalho, efetuou-se uma pesquisa bibliográfica, destacando-se os seguintes trabalhos pela sua importância.

Num artigo de revisão, (Oyama, et al., 2011) refere em detalhe os principais mecanismos de permeação de gases através de membranas sólidas, bem como as equações utilizadas para os descrever. (Caravella, et al., 2010) analisa o significado físico do expoente n na equação de *Sievert's*, para a permeação de H₂ através de membranas com Pd e conclui que para membranas de espessura elevada o valor do expoente n tende para 0,5.

(Ward & Dao, 1999) apresentou um modelo que simula a permeação do H₂ através do Pd, tendo em consideração fatores como a transferência de massa, fenómenos de adsorção e desorção na superfície metálica e difusão dentro da estrutura metálica.

A evolução nas tecnologias de produção de membranas de Pd tem evoluído bastante nos últimos anos, a título de exemplo pode referir-se o trabalho apresentado por (Huang, et al., 2001), no qual as membranas de Pd depositadas em alumina apresentavam seletividades de 2,8 entre o H₂ e o N₂, atualmente é habitual obter seletividades da ordem das centenas até aos milhares, tal como o valor de 10 000 apresentado por (Pizzi, et al., 2008).

A presença de contaminantes afeta o desempenho das membranas, deste modo (Barbieri, et al., 2008) e (Miguel, et al., 2012), apresentam um modelo de equação novo, diferente da equação de *Sievert's*, que permite o cálculo da permeação do H₂ na presença de CO. E (Iwuchukwu & Sheth, 2008) também apresenta um modelo matemático utilizado para simular a separação de H₂ a temperaturas e pressões elevadas, a partir gás de síntese, utilizando membranas de Pd em suporte de alumina.

A tecnologia de fabricação de membranas tem vindo produzir membranas com cada vez menor espessura e com melhores permeâncias que as anteriores, e (Hatlevik, et al., 2010) apresenta uma evolução da permeância das membranas ao longo dos anos. Esta diminuição de espessura das membranas, implica a utilização de menores quantidades de Pd, o que se irá refletir também numa diminuição dos custos de fabricação. Exemplos deste tipo de membranas são utilizados por (Pizzi, et al., 2008), (Peters, et al., 2008), (Hatlevik, et al., 2010) e (Sato, et al., 2012), que utilizaram espessuras entre 0,93 e os 2,5 µm em membranas à base de Pd em diversos suportes.

(Peters, et al., 2008) estudou o comportamento de uma membrana de Pd₇₇Ag₂₃, na separação de H₂ proveniente de várias misturas de gás de síntese após serem sujeitas ao processo de WGS. (Couling, et al., 2011) analisa a possibilidade de utilização de membranas na limpeza de gás de síntese produzido por WGS.

(Peters, et al., 2008) também estudou os efeitos da polarização de concentração provocado pelas espécies contaminantes, (Mejdell, et al., 2009) também analisou e quantificou os mesmos efeitos em membranas com diferentes configurações. (Chen, et al., 2011) desenvolveu um método numérico bidimensional para prever a permeação do H₂ através da membrana, tendo em conta os efeitos da polarização de concentração ao longo da membrana.

Vários autores tais entre os quais (Basile, et al., 2011), sugerem a utilização de membranas no interior dos reatores, quer de reformação do metano, quer de WGS, de modo a que a permeação do H₂ seja efetuada ainda no interior dos reatores, deslocando o equilíbrio químico de modo a aumentar a produção de mais H₂.

(Brunetti, et al., 2011) apresentou a integração de um reator de WGS, com membrana de Pd-Ag integrada, o H₂ separado é alimentado diretamente a uma pilha de combustível.

Na Tabela 1.11, apresenta-se uma compilação de trabalhos efetuados sobre permeação de H₂ em membranas à base de Pd, com as respetivas condições experimentais e principais resultados obtidos.

Tabela 1.11 – Condições de operação e resultados experimentais obtidos por vários autores

Fonte	Membrana	Temperatura e pressão	Gases	Grandezas observadas
(Chen & Hsu, 2011)	Tubular em Pd depositada em aço Inox, com espessura de 10 e 20µm	Temperatura entre 320 e 380°C ΔP entre 9 bar	H ₂ /CO ₂	Permeância 2,55x10 ⁻⁴ e 3,01x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5} E _{ativação} entre 11,8 e 17,5 kJ.mol ⁻¹
(Chen & Hsu, 2011)	Tubular em Pd-Cu depositada em aço Inox, com espessura de 20µm	Temperatura entre 320 e 380°C ΔP entre 9 bar	H ₂ /CO ₂	Permeância 2,43x10 ⁻⁴ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5} E _{ativação} = 13,2 e 16,5 kJ.mol ⁻¹
(Chen, et al., 2011)	Tubular em Pd	Temperatura 350°C ΔP entre 5 e 30 bar	H ₂ /N ₂ (variação de H ₂ entre 10 me 100%)	Permeância variação entre 10 ⁻⁴ e 10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Hara, et al., 2012)	Plana em Pd, com espessura de 200µm	Temperatura entre 350 500°C ΔP entre 0,1 e 10 bar	100% H ₂	E _{ativação} = 21,1 kJ.mol ⁻¹
(Hatlevik, et al., 2010)	Pd-Ag (80-20%) depositada em aço Inox, com espessura de 4,6µm Pd-Au (95-5%) depositada em aço Inox, com espessura de 2,3µm	Temperatura entre 350 e 450°C ΔP até 7,7 bar	100% H ₂	Fluxo de H ₂ entre 0,97 e 1,01 mole.s ⁻¹ .m ⁻² Permeância 7,05x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Huang, et al., 2001)	Plana em Pd depositada em α-Al ₂ O ₃ , com espessura de 7 e 15µm	Temperatura entre 250 e 396°C ΔP até 2,2 bar	H ₂ /N ₂	E _{ativação} = 8,8 e 9,3 kJ.mol ⁻¹
(Mejdell, et al., 2009)	Plana em Pd-Ag (77-23%) depositada em de silício, com espessura de 2,2µm	Temperatura entre 300 e 400°C Pressão entre ~1 e 26 bar	H ₂ /N ₂	Permeância entre 3,5x10 ⁻³ e 8,6x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Miguel, et al., 2012)	Tipo cartucho em Pd-Ag (75-25%), com espessura de 50µm	Temperatura entre 200 e 300°C Pressão entre 1,5 e 2,23 bar	H ₂ /CO ₂ e H ₂ /CO	E _{ativação} = 17,41 kJ.mol ⁻¹ Fator pré exponencial 1,16x10 ⁻⁵ mole.
(Peters, et al., 2008)	Tubular em Pd-Ag (77-23%) depositada em de silício, com espessura de 2,2µm	Temperatura 400°C Pressão até 26 bar	H ₂ /CO ₂ /H ₂ O/CO/CH ₄ H ₂ /N ₂ 100% H ₂	Permeância entre 2,7x10 ⁻⁴ e 8,3x10 ⁻⁴ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5} Permeância 1,8x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5} Permeância 6,4 x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Pizzi, et al., 2008)	Pd-Ag (80-20%) depositada em suporte cerâmico poroso, com espessura de 2,5µm	Temperatura entre 300 e 500°C Pressão entre 0,2 e 6 bar	100% H ₂ ; H ₂ /N ₂ e H ₂ /CO	E _{ativação} = 17 kJ.mol ⁻¹ Permeância entre 0,5 e 1.25 mole.m ⁻² .s ⁻¹ .bar ^{-0,5} Seletividade entre 10 000
(Ryi, et al., 2009)	Plana em Pd-Cu-Ni depositada em Ni poroso, com espessura de 7µm	Temperatura entre 400 e 500°C ΔP entre 1,4 e 7 bar	100% H ₂	E _{ativação} = 25,8 kJ.mol ⁻¹
(Sato, et al., 2012)	Tubular em Pd depositada em α-Al ₂ O ₃ poroso, com espessura de 1-2 µm	Temperatura entre 300 e 400°C	H ₂ /CO ₂ e H ₂ /CO	Permeância 1,3x10 ⁻³ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Sato, et al., 2012)	Plana em Pd depositada em γ-Al ₂ O ₃ poroso, com espessura de 10 µm	Temperatura entre 300 e 400°C	H ₂ /CO ₂ e H ₂ /CO	Permeância 4,1x10 ⁻⁴ mole.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ^{-0,5}
(Xie, et al., 2011)	Plana em Pd-Ag (75-25%) depositada em aço Inox poroso, com espessura de 25 e 50 µm	Temperatura entre 450 e 670°C Pressão 2-3 bar	100% H ₂	E _{ativação} = 9,18 kJ.mol ⁻¹ Fluxo de H ₂ entre 0,22 e 0,30 mole.s ⁻¹ .m ⁻²
(Zahedi, et al., 2009)	Plana em Pd depositada em WO ₃ /aço Inox poroso, com espessura 12 µm	Temperatura entre 450 e 550°C	100% H ₂	Permeância entre 2,1x10 ⁻⁸ e 3,5x10 ⁻⁸ mole.m ⁻² .s ⁻¹ . Pa ^{-0,5} E _{ativação} = 14,7 kJ.mol ⁻¹ Seletividade entre 10 000 e 12 000

1.10 Justificação do trabalho realizado

A motivação para a elaboração do presente trabalho prende-se com a cada vez maior utilização dada ao H₂, quer na indústria da eletrónica, quer como combustível, entre outras utilizações.

Tanto a União Europeia como os Estados Unidos da América juntamente com outros países, têm investido no passado e ainda investem atualmente, avultadas somas de dinheiro, de pessoal e meios de investigação, no desenvolvimento de tecnologias que permitam a integração de uma economia baseada no H₂ como vetor energético. O investimento efetuado pela U.E. e pelos E.U.A., no apoio a programas de desenvolvimento de tecnologias relacionadas com a produção de H₂, que já foi referido na introdução deste trabalho, bem como a produção de artigos científicos relacionados são indicadores claros da importância estratégica que se espera que uma “Economia do Hidrogénio” desempenhe num futuro próximo.

A procura cada vez maior, por parte da indústria, de H₂ com elevado grau de pureza, aumenta a necessidade de este ser produzido de formas cada vez mais eficientes e económicas. É neste contexto que se enquadra a utilização de membranas, como o último passo no processo de produção de H₂ com elevado grau de pureza, de um modo fiável e barato.

O conhecimento já existente sobre sistemas de gasificação, apresentados no ponto 1.9 deste trabalho, revelou que o gás de gasificação pode apresentar diferentes composições consoante a alimentação e as condições de operação, o que afeta o comportamento da membrana, bem como a sua capacidade na obtenção de H₂ com elevada pureza. Deste modo decidiu-se testar o desempenho de uma membrana de Pd₇₇-Ag₂₃, bem como a pureza do H₂ produzido, perante diferentes composições de gás de síntese. A fim de se determinar a robustez da membrana em operar com as diferentes misturas e estabelecer quais as melhores condições de operação.

2. Estudo experimental

A execução do trabalho experimental, tem por objetivo avaliar a capacidade de uma membrana de Pd-Ag, que é unicamente permeável à passagem do H_2 , em separá-lo dos restantes componentes de uma corrente gasosa de gás de síntese. Obtendo-se deste modo H_2 com elevado grau de pureza.

Para a execução experimental deste trabalho, recorreu-se à instalação de bancada existente no LNEG, que se apresenta na Fig. 2.1.

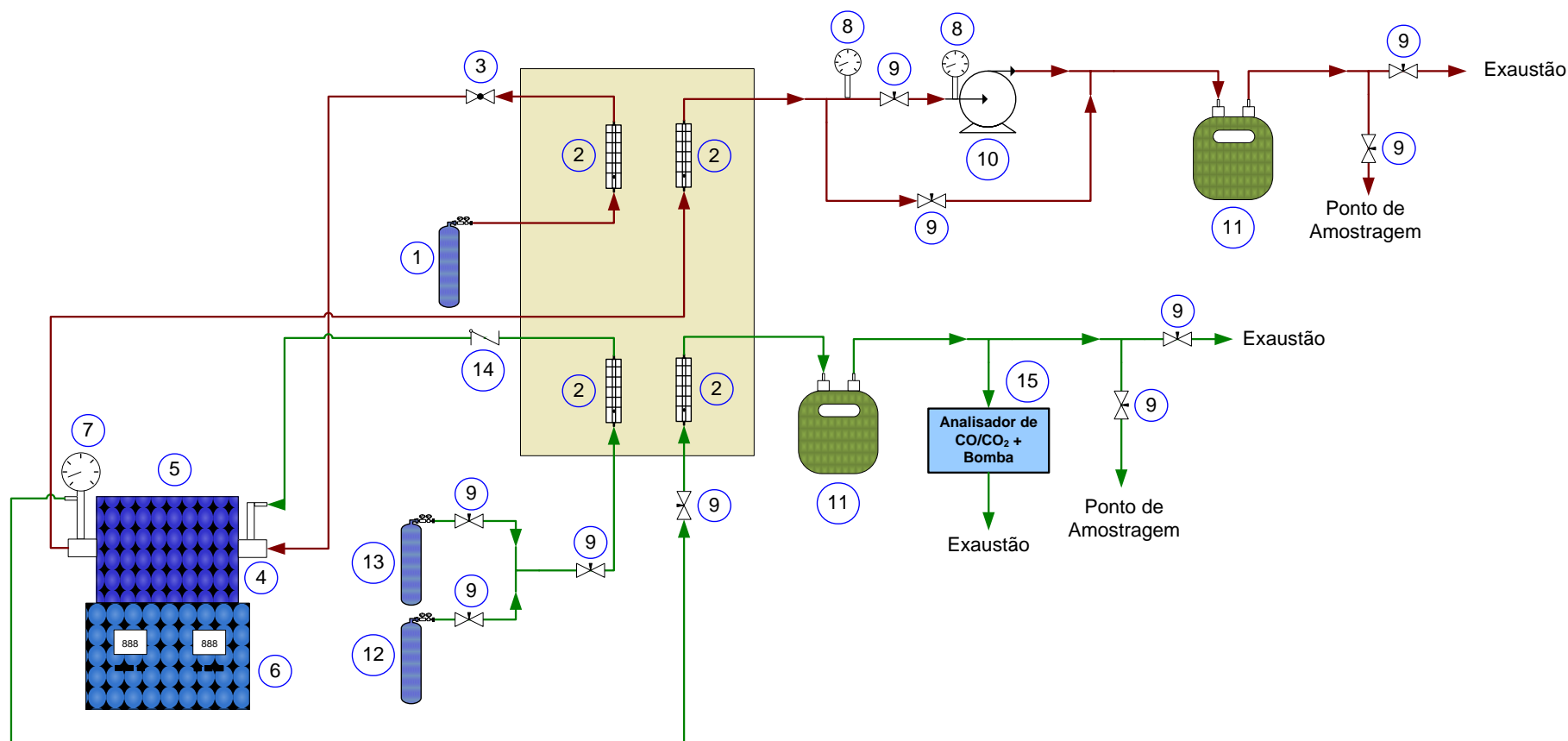


Fig. 2.1– Vista geral da instalação

2.1 Descrição da instalação

Na Fig. 2.2 apresenta-se um diagrama da instalação experimental utilizada, a qual tem como principais componentes:

- 1 Forno elétrico, cuja finalidade é aquecer a membrana até à temperatura pretendida;
- 1 Membrana de Pd-Ag;
- 4 Rotâmetros, que permitem controlar e monitorizar os caudais dos gases à entrada e saída da membrana;
- 2 Contadores de caudal de gases;
- 2 Analisadores de gases (um de CO_2 e outro de CO);
- Válvulas de controlo e de corte;
- 1 Bomba de vácuo
- 2 Medidores de vácuo.



Legenda:

- | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|---|-------------------------|-----------------------|---|
| 1-Garrafa com N ₂ | 2- Rotâmetro | 3- Válvula on/off | 4- Membrana encapsulada | 5- Forno elétrico | 6- Controlador da temperatura do forno |
| 7- Medidor de pressão | 8- Medidor de vácuo | 9- Válvula de controle | 10- Bomba de vácuo | 11- Contador de gases | 12- Garrafa com mistura (H ₂ + CO ₂) |
| 13- Garrafa com N ₂ | 14- Válvula anti-retorno | 15- Analisador de CO ₂ e CO, com bomba | | | |

Fig. 2.2 – Diagrama geral da instalação

Esta instalação pode operar em dois modos diferentes, o primeiro em que se utiliza N₂ ou He como gás de arraste do H₂ permeado, e um segundo em que se recorre ao uso de uma bomba de vácuo (neste trabalho não se operou com esta configuração). Sendo que no primeiro modo obtém-se o H₂ diluído no gás de arraste e no segundo obtém-se o H₂ puro.

Membrana de Pd-Ag

Utilizou-se uma membrana comercial de Pd-Ag, para a execução experimental do trabalho. Esta membrana é classificada como uma membrana densa, e as suas principais características encontram-se descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características da membrana Pd-Ag

Designação	Valor	Unidade
<u>Dimensões</u>		
Comprimento	0,15	m
Área útil	0,0002356194	m ²
Espessura	177,8	µm
<u>Material</u>		
Membrana	Pd ₇₇ -Ag ₂₃	
Extremidades	Aço Inox	

Como se pode verificar pela Fig. 2.3, a membrana encontra-se encapsulada num tubo em inox com 2 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento, e possui um manómetro e uma válvula que permite a monitorização e controlo da pressão da corrente gasosa que se pretende separar. Pelo lado interior da membrana circula o N₂, que arrasta o H₂ permeado, e pelo lado exterior circula a mistura gasosa a separar. Na Fig. 2.3, apresenta-se também o diagrama exemplificativo da circulação das correntes gasosas pela membrana. Como se pode verificar, esta circulação é efetuada em co-corrente.



Legenda:

1-Forno Elétrico 2- Invólucro da Membrana 3- Membrana 4- Medidor de Pressão

Fig. 2.3 – Diagrama forno elétrico e da membrana

Forno elétrico

Utiliza-se um forno tubular horizontal elétrico, que é utilizado para o aquecimento da membrana e para manter a temperatura isotérmica ao longo da mesma. A temperatura no forno é medida através da utilização de 2 termopares do tipo K (*Chromel/Alumel*) cujo intervalo de funcionamento se situa na gama dos -200 a 1370°C, com uma resolução de 0,1°C. Cada um destes termopares encontra-se ligado a um controlador de temperatura da *Eurotherm*, modelo 3216.CC Por sua vez cada controlador controla um grupo de resistências de aquecimento.

Gases utilizados

A mistura gasosa que se pretende separar através da membrana, pode ser produzida a partir da gasificação de vários materiais, tais como biomassa, carvão e resíduos, entre outros. Estes gases são, posteriormente sujeitos ao processo de WGS de modo a maximizar a produção de H₂. No trabalho experimental efetuado, utilizaram-se garrafas com misturas sintéticas cujas composições, simulam as das misturas gasosas produzidas através do processo descrito anteriormente. As composições das misturas de gases utilizadas são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição das misturas de gases utilizadas

Mistura	Designação	Composição % (v/v)
1	MIX 1	H ₂ – 70 CO ₂ – 30
2	MIX 2	H ₂ – 60 CO ₂ – 30 CH ₄ – 10
3	MIX 3	H ₂ – 60 CO – 40
4	100% H ₂	H ₂ – 100

A mistura 1 (MIX 1) simula, a composição do gás de síntese, produzido a partir da co-gasificação de carvão com misturas de resíduos, obtido na instalação piloto de gasificação e de WGS a operar no LNEG. Nas misturas 2 (MIX 2) e 3 (MIX 3) simulam-se gases cuja composição apresenta valores de CH₄ e CO, acima dos esperados para um gás de síntese à saída de um processo de WGS, deste modo, pretende-se analisar o seu efeito no comportamento da membrana. A mistura 4 (100% H₂) contém 100% de H₂, o que permite determinar qual o desempenho máximo que se pode esperar da membrana, e comparar os resultados com os obtidos para as outras composições.

Para além das misturas de gases, utiliza-se N₂ durante as operações de aquecimento e arrefecimento da instalação, e também como gás de arraste do H₂ permeado.

Analísadores em linha

Durante as experiências efetuadas, as concentrações de CO₂ e CO foram continuamente monitorizadas através de dois analisadores da marca HORIBA, modelo VIA 510, instalados em linha, esta monitorização permite garantir que as amostras são recolhidas em condições de estado estacionário.

Cromatografia gasosa

Após a permeação do H₂ através da membrana, efetuaram-se recolhas de amostras da corrente permeada, em sacos de amostragem de gases, bem como da corrente do retentato, que foram posteriormente analisadas num aparelho de cromatografia gasosa da HEWLETT PACKARD Modelo 6890 SERIES GC SYSTEM. Deste modo determinou-se a concentração de H₂ que permeia a membrana, bem como a existência de outros compostos que também a possam atravessar. Na corrente de retentato determinou-se a concentração de H₂, CO e CO₂. Nesta corrente também se procura a existência de outros compostos que possam ser produzidos pelo efeito da temperatura ou por efeito catalítico da membrana.

2.2 Técnica experimental

No início de cada ensaio, aquece-se o forno até à temperatura pretendida, enquanto se faz passar azoto pelo lado interior e exterior da membrana. Quando se atinge a temperatura pretendida, fecha-se a garrafa de N₂ que alimenta o lado exterior da membrana, abre-se a garrafa com a mistura a separar ajustando-se para o caudal e pressão pretendidos. Aguardam-se 30 minutos, de modo a garantir que se atinge o estado estacionário na permeação do H₂ através da membrana. As concentrações de CO e de CO₂ são monitorizadas continuamente ao longo do ensaio, através dos analisadores HORIBA. Quando as concentrações de CO e CO₂ estiverem estabilizadas, recolhem-se dois sacos com amostras dos gases (permeado e permeato). No final do ensaio fecha-se a garrafa com a mistura a separar, e abre-se a de azoto para arrastar para fora do sistema todo o gás combustível. Os sacos de amostragem recolhidos são analisados no cromatógrafo HP 6890, para determinação dos compostos presentes e das suas concentrações.

2.3 Condições experimentais

Os ensaios experimentais foram efetuados de modo a estudar o desempenho da membrana de Pd-Ag os efeitos da variação dos seguintes parâmetros na separação de várias misturas gasosas contendo H₂, através da membrana permeável ao H₂:

1. Pressão de alimentação do gás a permear, com variação entre 0,2 e 0,5 MPa;
2. Pressão do gás de arrasto;
3. Temperatura, com variação entre os 300 e os 600°C;
4. Caudal do gás a permear, 4 dm³.min⁻¹.
5. Caudal do gás de arraste (N₂), com variação entre 0,5 e 3 dm³.min⁻¹.

A pressão do gás de arraste mantém-se constante no valor de 0,1 MPa.

As misturas gasosas descritas anteriormente na Tabela 2.2, passam através do lado exterior da membrana, medindo-se posteriormente a quantidade de H₂ permeado através da membrana.

Os resultados obtidos para as misturas MIX 1, MIX 2 e MIX 3 foram comparados com os obtidos para a mistura 4 que corresponde a 100% de H₂.

2.4 Metodologia dos cálculos efetuados

A permeação do H₂ através de uma membrana de Pd-Ag densa é, geralmente quantificado em termos do seu fluxo (N_{H_2}), da sua permeância (\bar{K}_{H_2}) ou da permeabilidade (\bar{P}_{H_2}). O fluxo de H₂ permeado através de membranas de Pd-Ag, segue o mecanismo de solução-difusão, de acordo com (Miguel, et al., 2012) e pode ser descrito pela equação (E 2.1).

$$N_{H_2} = \frac{1}{2} N_H = \bar{P}_{H_2} \frac{P_{H_2 Ret}^n - P_{H_2 Per}^n}{\delta} = \bar{K}_{H_2} (P_{H_2 Ret}^n - P_{H_2 Per}^n) \quad (E 2.1)$$

Em que:

- N_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo de H₂ permeado através da membrana
- N_H [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo de H atómico permeado através da membrana
- \bar{P}_{H_2} [mol.m.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Permeabilidade modificada do H₂
- \bar{K}_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Permeância modificada do H₂
- P_{H_2} [bar] Pressão parcial do H₂
- δ [m] Espessura da membrana
- n Fator exponencial da pressão parcial do H₂

Os subscritos Ret e Per, referem-se ao retentato e permeato, respetivamente.

De acordo com (Pizzi, et al., 2008), existem fatores que condicionam a difusão do H₂ através da membrana, de entre estes podem destacar-se:

1. O comportamento não ideal da combinação H₂/metal;
2. Outros fenómenos que ocorram na superfície da membrana, que não são contabilizados, tais como a chemiabsorção de outros compostos;
3. O coeficiente de difusão do H₂ também pode ser dependente da concentração;
4. Aumento da resistência ao transporte da fase gasosa externa;
5. Possíveis defeitos na matriz da membrana.

Devido a estas “perturbações” à permeação do H₂, o fator exponencial (n) pode variar entre 0,5 e 1, uma vez que qualquer um destes fatores ou a sua combinação a pode ser o passo determinante na permeação do H₂. No entanto, geralmente não se entra em consideração com estes fatores e assume-se que o passo limitante da permeação do H₂ é o da difusão do H atómico através da estrutura da membrana. Deste modo, o fluxo de H₂ permeado é expresso pela equação (E 2.2), equação de *Sievert's*.

$$N_{H_2} = \frac{1}{2}N_H = \bar{P}_{H_2} \frac{P_{H_2 \text{ Ret}}^{0,5} - P_{H_2 \text{ Per}}^{0,5}}{\delta} = \bar{K}_{H_2} (P_{H_2 \text{ Ret}}^{0,5} - P_{H_2 \text{ Per}}^{0,5}) \quad (\text{E } 2.2)$$

Em que:

- N_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo de H₂ permeado através da membrana
- N_H [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo de H atómico permeado através da membrana
- \bar{P}_{H_2} [mol.m.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Permeabilidade do H₂
- \bar{K}_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Permeância do H₂
- P_{H_2} [bar] Pressão parcial do H₂
- δ [m] Espessura da membrana

Os subscritos Ret e Per, referem-se ao retentato e permeato, respetivamente.

A permeabilidade é calculada através da equação (E 2.3).

$$\bar{P}_{H_2} = \bar{K}_{H_2} \cdot \delta \quad (\text{E } 2.3)$$

De acordo com (Ryi, et al., 2009) e (Pizzi, et al., 2008), o processo de permeabilização do H₂ através de uma membrana densa de Pd é um processo ativado e dependente da temperatura, deste modo, a relação entre a permeância do H₂ e a temperatura podem ser descritas pela lei de *Arrhenius*, como descrito pela equação (E 2.4) e (E 2.5).

$$\bar{K}_{H_2} = \bar{K}_{H_2}^0 e^{(-\frac{E_A}{RT})} \quad (\text{E } 2.4)$$

$$\ln(\bar{K}_{H_2}) = \ln(\bar{K}_{H_2}^0) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{E } 2.5)$$

Com:

- \bar{K}_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Permeância do H₂
- $\bar{K}_{H_2}^0$ [mol.m⁻².s⁻¹.bar^{-0,5}] Fator pré exponencial da permeância

- E_a [J.mol⁻¹] Energia de ativação
- R [J.mol⁻¹.K⁻¹] Constante dos gases perfeitos
- T [K] Temperatura

De modo a garantir a reprodutibilidade dos resultados experimentais, procedeu-se à repetição do mesmo ensaio sob as mesmas condições experimentais, e quando se obtiveram ensaios com desvios superiores a 5%, estes foram repetidos de modo a manter a incerteza dos resultados experimentais abaixo dos 3%.

A seletividade de uma membrana é calculada pela razão entre o fluxo de H₂ que permeia a membrana e o fluxo dos restantes componentes da mistura que também a possam permear, como se pode verificar pela equação (E 2.6).

$$\alpha_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N_{Restantes}} \quad (E\ 2.6)$$

Com:

- α_{H_2} Seletividade da membrana à permeação pelo H₂
- N_{H_2} [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo de H₂ permeado através da membrana
- $N_{Restantes}$ [mol.m⁻².s⁻¹] Fluxo dos restantes compostos da corrente a separar, permeados através da membrana

De acordo com (Pizzi, et al., 2008), para as membranas de Pd-Ag do mesmo tipo da utilizada neste trabalho, espera-se que a sua seletividade para a permeação ao H₂ seja praticamente infinita, uma vez que só o H_{atómico} possui dimensões suficientemente reduzidas para atravessar a matriz cristalina da membrana.

3. Resultados experimentais

3.1 Efeito da temperatura e da pressão no fluxo de H₂ permeado

Para se analisar o comportamento da membrana, na remoção de H₂ de várias correntes gasosas que simulam gás de síntese, efetuou-se um estudo sobre o efeito da variação da temperatura e da pressão, no fluxo de H₂ permeado através da membrana de Pd₇₇Ag₂₃. O trabalho experimental foi conduzido de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 3.1. O gás de arraste refere-se ao caudal de N₂ utilizado para arrastar o H₂ que permeia a membrana.

Tabela 3.1 – Condições de experimentais utilizadas

	Gás a permear	Gás de arrasto
Temperatura (°C)	300 a 600	300 a 600
Pressão (MPa)	0,2 a 0,5	0,1
Caudal (dm ³ /min)	4	2

Para o gás com uma composição de 100% de H₂, apresenta-se na Fig. 3.1 os resultados experimentais obtidos. Constata-se que, o fluxo de H₂ através da membrana aumenta em função tanto do aumento da temperatura como da pressão. Este incremento é mais acentuado quando se passa da temperatura de 500 para 600°C e para pressões até 0,4 MPa. Quando se passou de 0,4 para 0,5 MPa, verificou-se que o incremento no fluxo de H₂ diminuiu, quando comparado com as pressões mais baixas. Os fluxos obtidos variaram desde as 197 mmole.s⁻¹.m⁻² para 300°C e 0,2 MPa até 943 mmole.s⁻¹.m⁻² para 600°C e 0,5 MPa, o que representa um incremento de 378%. Estes valores de fluxos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por (Hatlevik, et al., 2010), que para uma membrana de Pd₈₀Ag₂₀, com 4,5 µm de espessura, obteve um fluxo de 970 mmole.s⁻¹.m⁻², a 400°C com ΔP de 0,137 MPa. Esta membrana obtém um valor de fluxo superior ao da utilizada no presente trabalho, apesar de funcionar com condições experimentais mais amenas, devido ao fato de possuir uma espessura inferior, o que diminui a resistência à permeação do H₂.

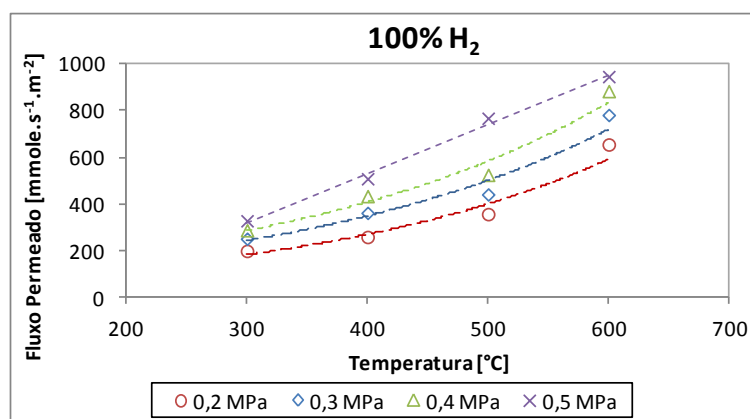


Fig. 3.1 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com 100% de H₂.

Para a mistura MIX 1, que contém 70% de H₂ e 30% de CO₂, para as mesmas condições experimentais do gás anterior (100% H₂), apresenta-se na Fig. 3.2, os valores obtidos experimentalmente para o fluxo de H₂ permeado em função da temperatura e da pressão. Verifica-se que estes valores são inferiores aos obtidos para 100% H₂. Este comportamento é expectável, uma vez que o H₂ presente na MIX 1 se encontra 30% diluído pela presença do CO₂. No entanto, se esta diluição for tida em consideração, pode-se considerar que os valores obtidos para ambos os gases se encontram na mesma ordem de

grandeza. Comparando o valor do fluxo mais elevado para a MIX 1 com o mais elevado do gás com 100% de H₂, verifica-se que este é 22% mais baixo, enquanto a diluição do H₂ representa 30%. Com base neste valor, pode-se considerar que a presença do CO₂ não indicia que este limite a permeação do H₂ através da membrana, para além do facto de o diluir. Esta diluição, tem influência direta na diminuição do valor da pressão parcial do H₂ na MIX 1, uma vez que de acordo com a equação de *Sievert's*, equação (E 2.2), existe uma relação direta entre a pressão parcial do H₂ com o seu fluxo permeado. Esta não interferência do CO₂ é confirmada por (Sato, et al., 2012), que conclui que na permeação do H₂ através de uma membrana de Pd, o fluxo de H₂ obedece à equação de *Sievert's*.

Mais uma vez se confirma a existência de uma resposta linear, entre a variação do fluxo de H₂ permeado, com as variáveis experimentais temperatura e pressão, obtendo-se os valores mais elevados para pressões e temperaturas mais elevadas.

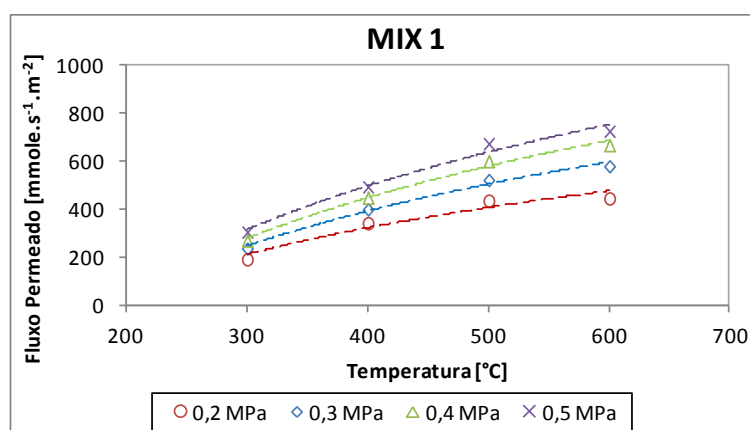


Fig. 3.2 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com a composição MIX 1

Os fluxos de H₂ permeados, obtidos para a MIX 1, variaram desde 192 mmole.s⁻¹.m⁻² para 300°C e 0,2 MPa até 726 mmole.s⁻¹.m⁻² para 600°C e 0,5 MPa, o que representa um incremento de 279%. Para esta mistura, detetou-se a presença de CH₄ nas amostras de gás recolhidas do retentato, este fato indicia a ocorrência da reação (R 3.1), onde se verifica o consumo de H₂ e produção de CH₄. As quantidades deste composto que foram detetadas variam entre 0,07% (v/v) a 300°C e 0,6% (v/v) a 600°C. Com base nestes resultados, verifica-se que existe um aumento da produção deste contaminante com o acréscimo da temperatura.



Estes resultados estão concordantes com os obtidos por (Sato, et al., 2012), que utilizou uma membrana de Pd depositado num suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e que também refere a existência de um pequeno consumo de H₂ para temperaturas acima dos 350°C. No entanto, contrariamente aos resultados obtidos no presente trabalho, foi detetada a presença de CO e de H₂O (produtos da reação de WGS inversa, reação (R 3.2)). Esta diferença nos produtos reacionais obtidos, pode ser explicada pelo fato do Pd promover uma reação catalítica, entre o H₂ e o CO₂, diferente da que se verifica com a liga Pd₇₇Ag₂₃. Estas diferenças registadas, salientam a importância de um conhecimento aprofundado sobre qual o tipo de membrana a utilizar, qual a composição média do gás a processar, bem como das condições de operação, quando se pretende operar um sistema de separação por membranas.



Apesar de, para a membrana em estudo no presente trabalho, não terem sido detetados indícios de quaisquer interferência do CO₂ no fluxo de H₂. (Peters, et al., 2008) menciona que para membranas de Pd finas, com espessuras inferiores a 5 µm, se observou um efeito de inibição da permeação do H₂ e também que este efeito aumenta com a pressão parcial do CO₂, que no trabalho em questão atingiu os 4 bar.

A mistura MIX 2 que contém 60% de H₂, 30% de CO₂ e 10% de CH₄, não é representativa da composição típica de um gás de síntese, obtido através dos passos descritos anteriormente na introdução deste trabalho. O estudo desta mistura gasosa, tem por objetivo a avaliação do comportamento da membrana perante um gás de “síntese” que não foi devidamente condicionado nas operações a jusante do gasificador. Deste modo, pretende-se averiguar sobre qual o comportamento e a robustez da membrana perante uma situação em que a composição do gás é “anómala”, mas que pode perfeitamente ocorrer em situações de ambiente industrial. Na Fig. 3.3, apresentam-se os resultados experimentais sobre o efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H₂ permeado.

A MIX 2, apresenta valores de fluxo de H₂ permeado mais baixos, quando comparados com as misturas anteriores, este facto não consegue ser explicado simplesmente pelo fator de diluição da amostra, e parece dever-se também à presença do CH₄, que interfere com o mecanismo de absorção do H₂ na superfície da membrana.

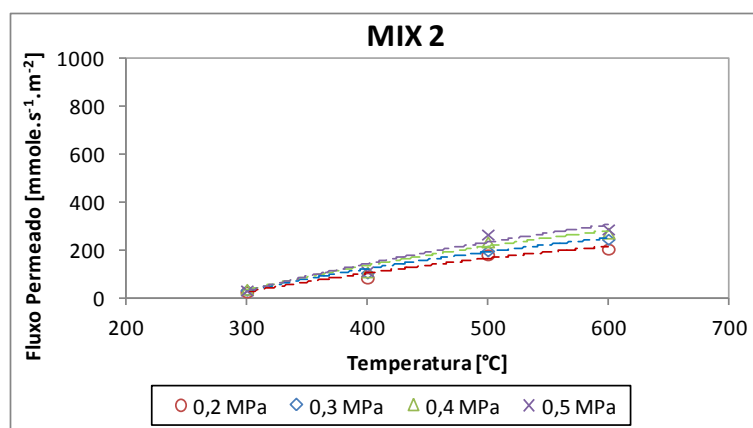


Fig. 3.3 – Efeito da variação da temperatura e da pressão no fluxo de H₂ permeado através da membrana, para um gás de entrada com a composição MIX 2.

Os fluxos de H₂ obtidos, variaram desde 27 mmole.s⁻¹.m⁻² para 300°C e 0,2 MPa até 289 mmole.s⁻¹.m⁻² para 600°C e 0,5 MPa, o que representa um incremento de 971%. No entanto, também é esta a mistura que sofre um maior incremento no aumento do fluxo de H₂ permeado em função do aumento da temperatura e da pressão.

Manteve-se a tendência para a obtenção de valores de fluxo de H₂, mais elevados para pressões e temperaturas mais elevadas. Para as condições experimentais em estudo, foi para a MIX 2 que se obtiveram os valores mais baixos de fluxo de H₂ permeado. Os resultados obtidos, são indicadores da magnitude com que a presença de compostos contaminantes, influencia a permeação do H₂ através da membrana de maneiras diferentes, e que a acumulação destes junto à superfície exterior da membrana, provoca o efeito de polarização de concentração. (Mejdell, et al., 2009) atribui uma perda de pressão de 80% relativamente ao lado do retentato devido ao efeito de polarização de concentração para uma mistura gasosa com composição de 1:1 em H₂/N₂. De acordo com este autor, o desempenho das membranas já está a ficar tão otimizado que o efeito da polarização de concentração passará a ser cada vez mais um fator a ter em conta, principalmente para as membranas com menores espessuras, onde poderá ser responsável pela redução do fluxo de H₂.

(Peters, et al., 2008) refere que numa mistura de 1:1 de H₂/CH₄, alimentada a uma temperatura de 400°C e pressão de 26 bar numa membrana com 2,2 µm de espessura, o fluxo de H₂ através desta não sofreu quase nenhum decréscimo. À primeira vista, este resultado é contrariado pelos obtidos para a MIX 2, no entanto, deve ter-se em consideração as diferenças de espessura entre as duas membranas

bem como as pressões utilizadas, e também que a concentração de CH₄ presente na mistura a separar é menor (2,5% utilizados por (Peters, et al., 2008) contra 10% da MIX 2). Como consequência, existe uma grande diferença nos fluxos de H₂ permeados, sendo aproximadamente 10 vezes superior aos obtidos para a MIX 2.

Verifica-se que, para todas as misturas gasosas em estudo, o fluxo de H₂ através da membrana aumenta com o incremento da temperatura e da pressão, facto que é confirmado por vários autores, (Pizzi, et al., 2008), (Ryi, et al., 2009) e (Hatlevik, et al., 2010). Apesar destes autores utilizarem membranas à base de Pd, e estas possuírem características diferentes da membrana utilizada no presente trabalho, as condições experimentais, são semelhantes, permitindo deste modo que se proceda a uma comparação entre os comportamentos exibidos por estas e os resultados obtidos neste trabalho.

Efetuuou-se também o estudo sobre o comportamento da membrana perante a MIX 3, que contém 60% de H₂, e 40% de CO. Os objetivos para o estudo desta mistura são idênticos aos descritos para a MIX 2, determinar o desempenho da membrana perante um gás cuja composição é diferente da que habitualmente lhe é alimentada, mas que pode ocorrer em função de uma anomalia no processo de produção do gás de síntese. No decorrer dos ensaios, detetou-se a formação de CO₂ e de um resíduo carbonoso (C), a presença destes compostos pode ser atribuída ao desenvolvimento da reação de *Boudouard*, reação (R 3.3) (Pinto, et al., 2012).



Ao longo do tempo, o resíduo carbonoso deposita-se no lado exterior da membrana, colmatando-a e impedindo deste modo o acesso do H₂, promovendo deste modo a redução do seu fluxo através da membrana.

Por outro lado também se detetou a presença de H₂O em grandes quantidades bem como quantidades menores de hidrocarbonetos gasosos como CH₄, C₂H₄, e C₂H₆, que se assume deverem-se às reações (R 3.4), (R 3.5) e (R 3.6).



As espécies resultantes destas reações atuam como inibidores à quimissorção e dissociação do H₂ na superfície da membrana, e a H₂O também tem o potencial de envenenar a sua superfície. O efeito de redução do fluxo de H₂ através da membrana, por parte da H₂O também é reportado por (Peters, et al., 2008) e (Sato, et al., 2012). No entanto, após exposição da superfície da membrana a uma corrente de 2 dm³.min⁻¹ de ar durante 2 h à temperatura de 400°C, verificou-se que esta voltava a manifestar as mesmas características relativamente à permeação pelo H₂, que apresentava anteriormente.

Devido ao exposto atrás, a acumulação de resíduo carbonoso na superfície da membrana e consumo do H₂ por reação, concluiu-se que a membrana em estudo não era adequada para tratar um gás com a composição da MIX 3. Por esta razão, optou-se por não se efetuar um estudo para todas as gamas de pressões e de temperaturas que foram utilizadas para as outras misturas, uma vez que numa situação industrial nunca seria permitido a uma membrana operar nestas condições. No entanto efetuaram-se ensaios para a temperatura de 600°C e para as pressões de 0,2 a 0,5 MPa e para a pressão de 0,5 MPa e temperaturas de 300 a 500°C, tendo-se constatado que os fluxos de H₂ obtidos eram bastante mais baixos que os obtidos para 100% de H₂ e para a MIX 1, como se pode observar pela Fig. 3.4 e Fig. 3.5. No entanto, os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados por (Pizzi, et al., 2008), que também observou uma diminuição no fluxo de H₂ permeado, quando utilizou uma mistura gasosa com 88% (v/v) de H₂ e 12% (v/v) de CO. Este autor, também reporta o aparecimento de um resíduo

carbonoso na superfície da membrana para teores de CO acima dos 12%. Outro fato reportado pelo mesmo autor, é que o CO compete com o H₂ pela absorção na superfície da membrana, o que provoca também uma diminuição do seu fluxo através da membrana, o que também é consistente com os resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

A diminuição registada no fluxo de H₂ em presença de CO, é corroborada pelos ensaios efetuados por (Peters, et al., 2008) e (Miguel, et al., 2012), que observaram a mesma tendência. Os efeitos observados são atribuídos a interações eletrostáticas de natureza covalente entre o CO e a superfície da membrana (Barbieri, et al., 2008), limitando deste modo o acesso do H₂ à superfície da mesma.

Os autores (Pizzi, et al., 2008), (Peters, et al., 2008) e (Miguel, et al., 2012), que estudaram a permeação do H₂ em presença do CO, registaram uma diminuição do desempenho da membrana ao longo do tempo devido ao envenenamento por CO. No entanto, também confirmaram o retorno ao desempenho inicial após submeter a membrana à passagem de uma corrente gasosa de ar, a temperaturas da ordem dos 400°C durante cerca de 3 horas. Este procedimento foi igualmente utilizado no decorrer da execução dos ensaios experimentais efetuados no âmbito do presente trabalho, confirmando-se que o desempenho da membrana após o tratamento volta ao seu estado inicial.

3.2 Efeito da variação quantidade de H₂ presente no gás de alimentação no fluxo do H₂ permeado

Uma vez que, na execução do trabalho experimental apresentado, foram utilizadas várias misturas gasosas que simulam a composição do gás de síntese em várias situações que podem ocorrer em meio fabril, conforme exposto atrás, verificou-se que a presença de outras substâncias, tais como o CO e o CH₄, afeta de forma negativa a permeação do H₂ através da membrana. Através da Fig. 3.4 e da Fig. 3.5, pode comparar-se o impacto das composições das diferentes misturas sobre fluxo de H₂ permeado. De notar que se apresentam resultados obtidos para a MIX 3, para comparação, uma vez que estes apresentavam um comportamento coerente e também devido à importância da sua comparação com as restantes misturas.

Na Fig. 3.4, avalia-se, para as diferentes misturas o efeito da temperatura a uma pressão constante de 0,5 MPa, verifica-se que para 100% de H₂ e para a MIX 1, se observam os fluxos permeados mais elevados. À medida que a temperatura aumenta, para a MIX 1 observa-se uma diminuição do fluxo de H₂, relativamente a 100% de H₂, o que significa que para temperaturas mais baixas, o efeito da diluição do H₂ por parte do CO₂ pouco se faz sentir, e que se torna-se mais acentuado à medida que a temperatura aumenta.

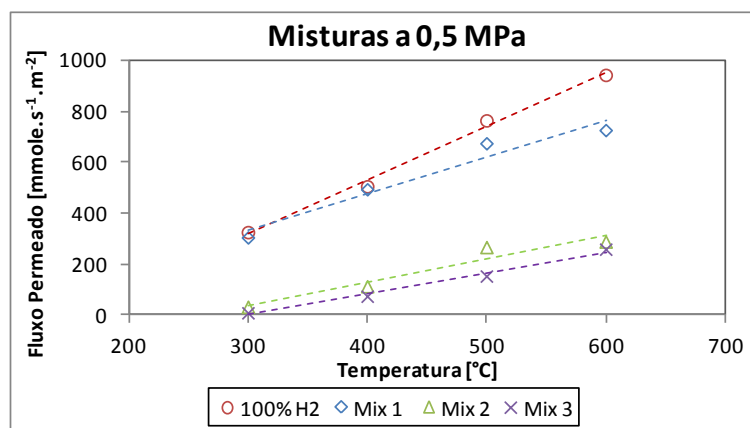


Fig. 3.4 – Gráfico de temperatura vs fluxo de H₂ permeado para as misturas 100% H₂, MIX 1, MIX 2 e MIX 3, à pressão constante de 0,5 MPa.

Verifica-se que os efeitos de inibição do fluxo de H₂ através da membrana, são mais evidentes para a MIX 2 e MIX 3, que exibem um comportamento semelhante entre si, este comportamento deve-se à presença do CH₄ e do CO, uma vez que o efeito de diluição do H₂ nas diferentes misturas não explica só por si as diferenças observadas nos fluxos de H₂ permeados.

Na Fig. 3.5, avalia-se o efeito da pressão a uma temperatura constante de 600°C, para as diferentes misturas gasosas, quando se compara com a Fig. 3.4, verifica-se que a temperatura apresenta um maior efeito que a pressão, na diferenciação do fluxo H₂ permeado entre 100% H₂ e a MIX1, para estas condições, acentua-se o efeito de diluição da MIX 1, e que este efeito é consistente ao longo de toda a gama de pressões em estudo. As misturas MIX 2 e MIX 3 apresentam um comportamento semelhante ao evidenciado na Fig. 3.4, apesar dos fluxos de H₂ observados serem também mais sensíveis à variação da temperatura que da pressão.

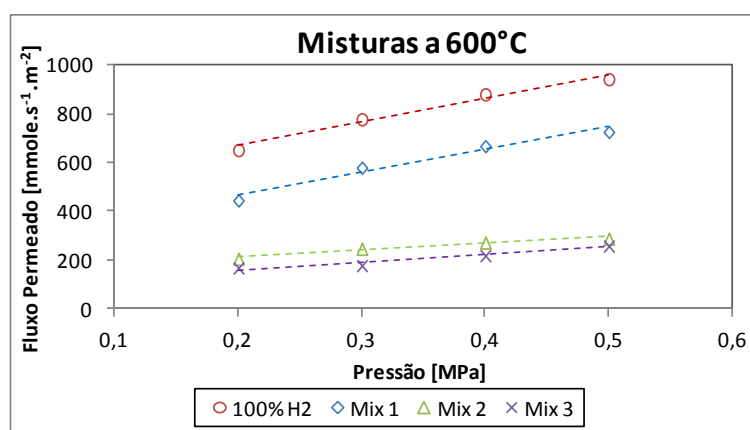


Fig. 3.5 – Gráfico de pressão vs fluxo de H₂ permeado para as misturas 100% H₂, MIX 1, MIX 2 e MIX 3, á temperatura constante de 600°C.

Constata-se que todas as misturas são menos sensíveis à variação da pressão (para as condições de operação em estudo), uma vez que o declive das retas apresentadas na Fig. 3.5 é inferior aos apresentados na Fig. 3.4.

3.3 Efeito do caudal de gás de arrasto no fluxo de H₂ permeado

O N₂ é o gás de arrasto geralmente utilizado por muitos autores, tais como (Pizzi, et al., 2008) e (Mejdell, et al., 2009), entre outros, uma vez que é um gás inerte e entre estes é o mais barato. A sua utilização tem por objetivo arrastar o H₂ da proximidade das paredes da membrana, de modo a aumentar o gradiente de concentração (e consequentemente de pressão) do H₂ entre o lado do permeato e do retentato. Deste modo é importante determinar qual o efeito que o caudal do gás de arrasto (N₂) do lado do permeato tem sobre o fluxo de H₂ permeado.

Na Fig. 3.6, apresenta-se o fluxo de H₂ permeado em função da pressão a diferentes temperaturas. Estudaram-se dois caudais 1 e 2 dm³.min⁻¹ para o N₂ de arrasto, a duas temperaturas 300 e 600°C para 100% de H₂. Observou-se que para 300°C, o aumento do caudal de N₂ não apresenta qualquer incremento no fluxo de H₂ permeado. Já para os 600°C verifica-se um aumento do fluxo de H₂ permeado para o caudal de N₂ de 2 dm³.min⁻¹.

O aumento da temperatura provoca um aumento no fluxo de H₂, no entanto, uma vez que este apresenta um valor superior para o caudal de N₂ de 2 dm³.min⁻¹, verifica-se que para o caudal de 1 dm³.min⁻¹, ocorre o efeito de polarização de concentração do H₂ junto à parede da membrana do lado do permeato, este efeito deve-se à acumulação de H₂ junto à parede da membrana, e só é quebrado com o aumento do caudal de gás de arrasto que diminui a concentração de H₂ junto à parede, este efeito também foi detetado e estudado por (Mejdell, et al., 2009).

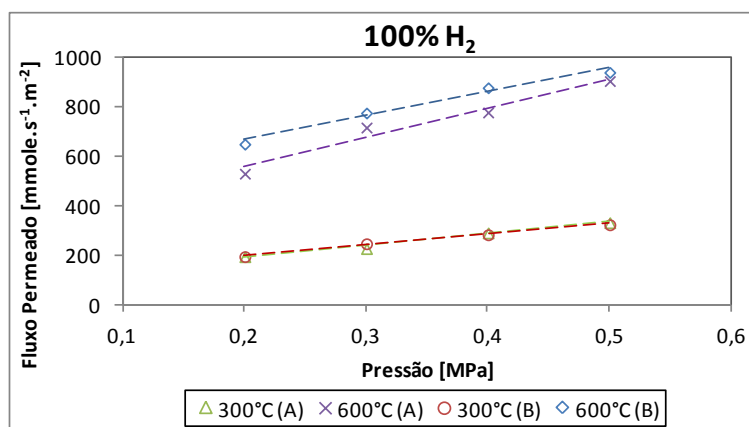


Fig. 3.6 – Gráfico de pressão vs fluxo permeado, para caudal de arraste de (A) 1 dm³.min⁻¹ e (B) 2 dm³.min⁻¹, variando a temperatura e a pressão, para 100% H₂.

Tal como já foi observado anteriormente, o fluxo de H₂ mais elevado verifica-se para a temperatura e pressão mais elevada em estudo.

Através dos declives das retas de ajuste aos pontos experimentais a 300°C e a 600°C, mais uma vez se confirma que o fluxo de H₂ permeado é mais sensível à variação da temperatura que da pressão, uma vez que os declives para 600°C são superiores aos declives para 300°C.

Estudou-se também o comportamento da membrana perante a mistura MIX 2 para vários caudais de gás de arrasto. Optou-se por utilizar esta mistura, uma vez que se observaram valores baixos de fluxo de H₂ permeado, quando comparada com as outras misturas nos ensaios anteriores. Deste modo, pretende-se determinar qual o comportamento da membrana perante esta mistura quando sujeita a vários caudais de gás de arrasto.

Pela análise da Fig. 3.7, observa-se que existe uma forte dependência entre o fluxo de H₂ permeado e o caudal de gás de arrasto. Observa-se que o fluxo de H₂ através da membrana é superior para os caudais de N₂ mais elevados, o que está de acordo com o observado anteriormente através da Fig. 3.6, para 100% H₂, mais uma vez esta ocorrência deve-se ao fato da concentração do H₂ junto à parede da membrana do lado do permeato diminuir provocando um aumento no gradiente de pressão parcial do H₂ entre o retentato e o permeato. Tal como já foi referido anteriormente, mais uma vez se confirma que o fluxo de H₂ aumenta com a temperatura, uma vez que este aumenta quando se passa dos 400°C para os 500°C e também se verifica que o aumento de pressão dos 0,4 para os 0,5 MPa promove apenas um pequeno aumento no fluxo de H₂.

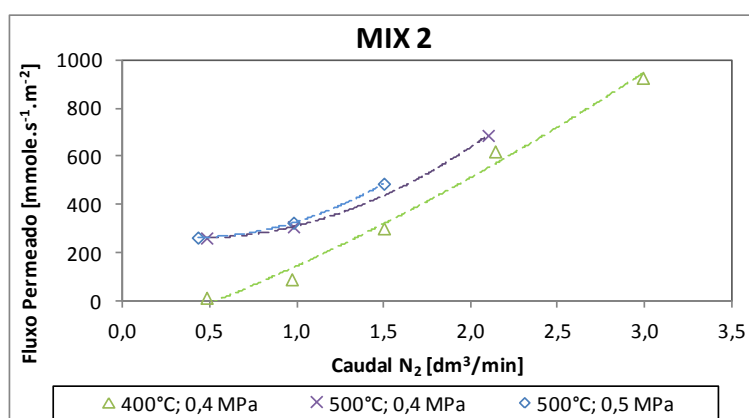


Fig. 3.7 – Gráfico de caudal de gás de arrasto (lado do permeato) vs fluxo permeado, variando a temperatura e a pressão, para a MIX 2.

A não existência de um patamar significa que o caudal de 3 dm³.min⁻¹ de N₂ ainda não é suficiente para arrastar todo o H₂ permeado, de modo a diminuir o efeito da polarização de concentração,

conforme referenciado por (Mejdell, et al., 2009). Para que este patamar seja atingido, é necessário que o H₂ do lado do permeato seja removido mais rapidamente do que ele permeia através da membrana, de modo a garantir que o gradiente de pressão entre o interior e exterior da membrana seja o mais elevado possível, o que só é possível com um aumento do caudal ou aumento da turbulência.

3.4 Verificação da aplicabilidade da lei de Sievert's

Efetou-se também o estudo da variação do fluxo de H₂ permeado, em função da diferença do quadrado das pressões parciais do H₂ em ambos os lados da membrana, $(P_{H_2 Ret}^{0,5} - P_{H_2 Per}^{0,5})$, de acordo com a equação de Sievert's, (E 2.2). De acordo com vários autores, entre os quais (Pizzi, et al., 2008) e (Peters, et al., 2008), a utilização desta equação é considerada uma boa metodologia para se analisar o fluxo de H₂ através de uma membrana de Pd. No Anexo I, apresentam-se os pressupostos utilizados na dedução da equação de Sievert's.

Na Fig. 3.8, apresentam-se os resultados experimentais obtidos para o gás com 100% de H₂.

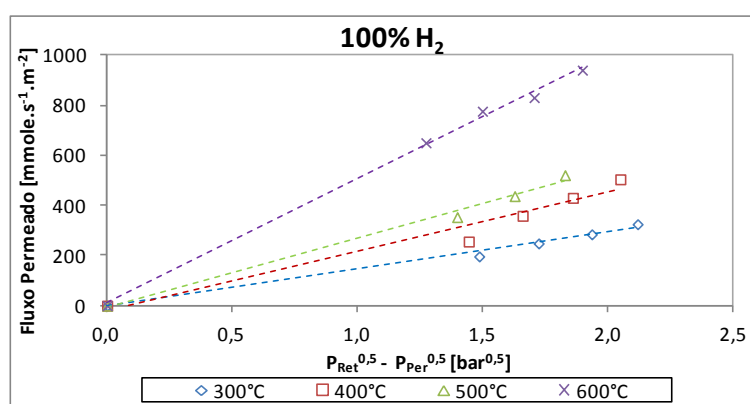


Fig. 3.8 – Efeito da temperatura no fluxo de H₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H₂ em ambos os lados da membrana, para o gás com 100% de H₂

A partir dos declives das retas obtidas pelo ajuste da equação de Sievert's aos pontos experimentais, para as temperaturas entre os 300 e os 600°C, obtiveram-se os valores das permeâncias do H₂ que se apresentam na Fig. 3.11, para o gás com 100% de H₂. Os coeficientes de correlação (R^2), para as retas de ajuste obtidas variam entre 0,96 e 1,00, o que se considera uma boa linearidade relativamente aos pontos experimentais.

Os valores de permeância obtidos, para 100% H₂ (150 a 498 mmole.s⁻¹.m⁻².bar^{-0,5}), são um pouco mais baixos que os apresentados por (Pizzi, et al., 2008), que variam entre 500 e 1 250 mmole.s⁻¹.m⁻².bar^{-0,5} no entanto a membrana usada por este autor possui uma espessura de 2,5 μm que é bastante menor que os 177,8 μm de espessura pertencentes à membrana utilizada no presente trabalho experimental. (Mejdell, et al., 2009) também apresenta um valor de permeância de 6,8 x10⁻³ mole.s⁻¹.m⁻².Pa^{-0,5} para um gás composto por 100% de H₂, permeado à temperatura de 400°C e com um ΔP de 2,5 bar.

Na Fig. 3.9, apresentam-se os resultados experimentais obtidos para a MIX 1.

Os valores das permeâncias do H₂ obtidos, para a mistura MIX 1 (174 a 468 mmole.s⁻¹.m⁻².bar^{-0,5}), a partir do ajuste à equação de Sievert's, são apresentados na Fig. 3.11. Obteve-se uma boa linearidade, com os coeficientes de correlação (R^2) a variarem entre 0,99 e 1,00, o que se considera uma boa linearidade relativamente aos pontos experimentais.

O comportamento registado está de acordo com o observado por (Sato, et al., 2012), que estudou fluxo de H₂ permeado para várias misturas de H₂/CO₂ e verificou que à medida que a percentagem de CO₂ aumentava, o fluxo de H₂ através da membrana diminuía. Este efeito é atribuído à diluição do H₂ por parte do CO₂.

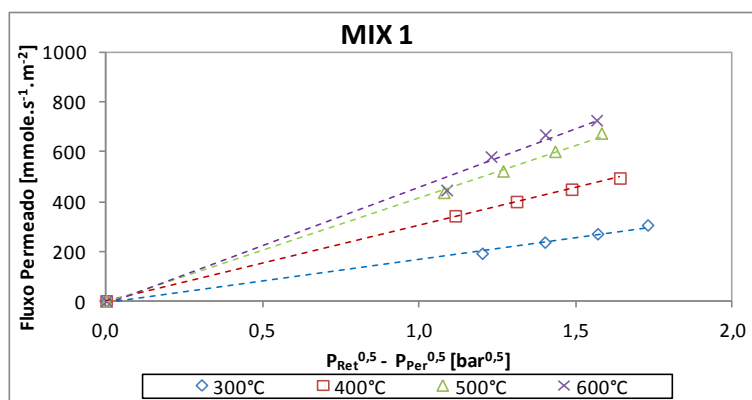


Fig. 3.9 – Efeito da temperatura no fluxo de H₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H₂ em ambos os lados da membrana, para a MIX 1

Na Fig. 3.10, apresentam-se os valores das permeâncias do H₂ obtidos para a mistura MIX 2, obteve-se uma boa linearidade, com os coeficientes de correlação (R^2) a variarem entre 0,96 e 1,00, o que se considera uma boa linearidade relativamente aos pontos experimentais.

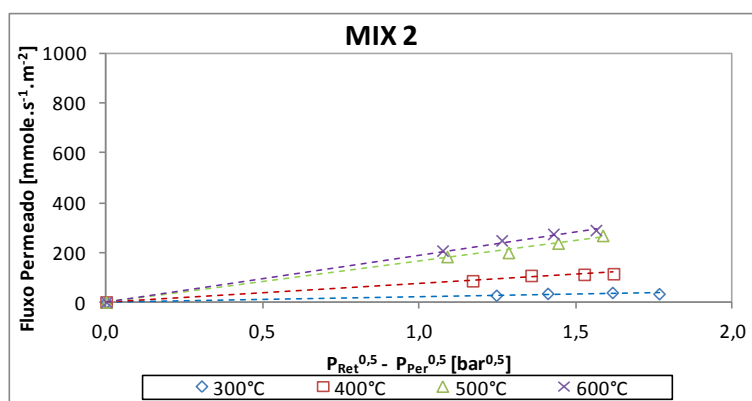


Fig. 3.10 – Efeito da temperatura no fluxo de H₂ permeado, em função da raiz quadrada das pressões parciais de H₂ em ambos os lados da membrana, para a MIX 2

Conforme esperado, e em função dos resultados já discutidos anteriormente, a MIX 2 apresenta os valores de permeância mais baixos

3.5 Permeância

Na Fig. 3.11, representam-se os valores obtidos para as permeâncias, através do ajuste da equação de *Sievert's* aos pontos experimentais à e que foram apresentados na Fig. 3.8, Fig. 3.9 e Fig. 3.10.

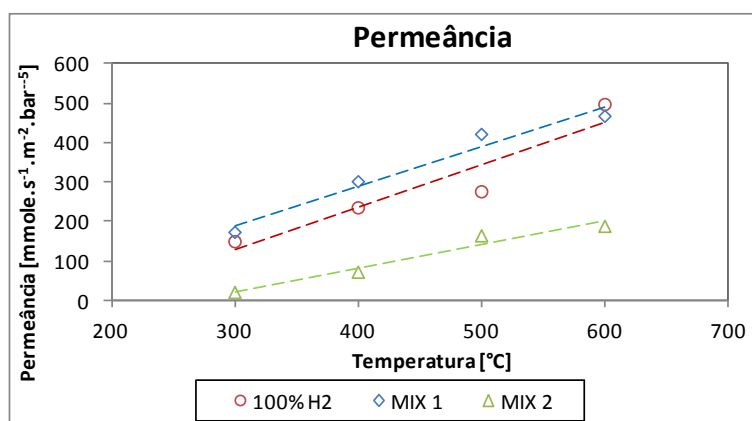


Fig. 3.11 – Efeito da temperatura sobre as permeâncias obtidas para 100% H₂, MIX 1 e MIX 2

Para a gama de pressões e temperatura em estudo, verificou-se que o fluxo de H₂ permeado, para os gases 100% H₂, MIX 1 e MIX 2, se comporta de acordo com a equação de *Sievert's*, representada pelo ajuste dos pontos experimentais à equação (E 2.2). Deve-se registrar o fato de se terem obtido valores de permeância mais elevados para a MIX 1 do que para 100% H₂, o que numa primeira aproximação não seria de esperar, mas que é confirmado pelos resultados obtidos no ponto 3.1. Esta ocorrência pode dever-se ao fato de com 100% de H₂ o fluxo real de H₂ através da membrana ser superior ao da MIX 1, o que significa que existem mais H_{atômico} a atravessar a estrutura cristalina da membrana, o que irá aumentar as colisões entre eles ao atravessar a estrutura cristalina da membrana o que poderá provocar atrasos.

No trabalho efetuado por (Barbieri, et al., 2008), com uma membrana de Pd₇₇-Ag₂₃, efetuou-se uma comparação entre um gás com 100% de H₂ e uma mistura de H₂/CO₂ com composição de 9:1, concluiu-se que o comportamento da membrana perante ambos os gases foi idêntico, uma vez que se obtiveram valores de permeância iguais para ambos os gases. Este resultado contrasta com o obtido no presente trabalho, quando se comparam os valores de permeância obtidos para a MIX 1 com 100% H₂, e se verifica que a MIX 1 apresenta valores de permeância superiores aos obtidos para 100% H₂. No entanto a MIX 1 tem uma composição de H₂/CO₂ de 7:3, esta diferença de comportamento leva a concluir que o fluxo máximo de H₂ através da membrana, não é necessariamente obtido quando se está perante a permeância máxima, e que poderá existir uma forte dependência da diferença das pressões parciais de H₂ em ambos os lados da membrana.

(Pizzi, et al., 2008) utilizou misturas de gases com 12% e 50% de N₂ e 12% de CO na sua composição, reporta a observação de desvios à equação *Sievert's*, no entanto deve ter-se em conta que, tanto o tipo de membrana como a sua espessura são diferentes, e também as espécies contaminantes são diferentes, o que leva a comportamentos diferentes. Uma diferença verificada, é que no presente trabalho se efetuou o estudo para diferenças de pressão entre os dois lados da membrana superiores, o que resultou em valores de $(P_{H_2 Ret}^{0,5} - P_{H_2 Per}^{0,5})$ mais afastados do ponto zero. Os gradientes de pressão mais baixos podem, condicionar o acesso do H₂ à parede da membrana, de um modo que a difusão do H_{atômico} através da membrana deixe de ser o passo limitante, e passe a ser a difusão do H₂ através da camada estagnante formada junto à parede da membrana. Outro fator a ter em conta, é a diferença de espessura entre ambas as membranas, conforme já foi referido atrás, quanto maior a sua espessura, maior preponderância terá o mecanismo de difusão do H_{atômico} através do interior da parede da membrana, no mecanismo global de permeação do H₂ através da membrana.

3.6 Efeito da quantidade de H₂ presente no gás de alimentação na quantidade de fluxo de H₂ permeado

Na Fig. 3.12, apresenta-se uma comparação para todas as misturas em estudo, incluindo a MIX 3, onde se avalia a variação do fluxo de H₂ permeado, em função da diferença do quadrado das pressões parciais do H₂ em ambos os lados da membrana, para a temperatura de 600°C.

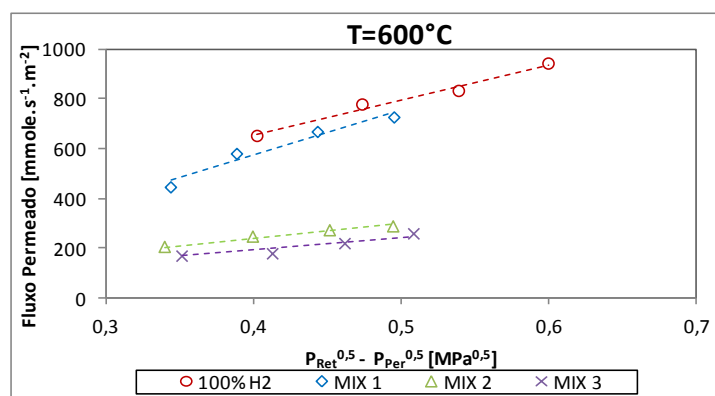


Fig. 3.12 – Efeito da diferença da raiz quadrada das pressões parciais do H₂ em ambos os lados da membrana e da composição do gás de síntese, no fluxo permeado através da membrana.

Verifica-se que os fluxos mais elevados se obtiveram para 100% de H₂, e que este aumenta com o acréscimo da diferença de pressão entre os dois lados da parede da membrana. Confirmando-se que à medida que a diluição do H₂ no gás alimentado aumenta, o seu fluxo através da membrana diminui, como se pode verificar para os casos de 100% de H₂ e da MIX 1. Analisando o comportamento da MIX 2 e MIX 3, verifica-se que a presença de outros compostos, como o CH₄ e o CO, tem como efeito a diminuição do fluxo de H₂ através da membrana, uma vez que estas duas misturas apresentam um comportamento semelhante entre si e com valores de fluxos de H₂ inferiores aos dos outros dois gases.

Mais uma vez se salienta, os valores dos fluxos de H₂ permeados, para a MIX 2 e MIX 3, são significativamente mais baixos que para as outras duas misturas, devido à presença de CH₄ e CO. Os teores destes compostos na MIX 2 e MIX 3 são muito mais elevados do que os teores a que a membrana de Pd-Ag estaria sujeita, numa operação normal com gás de síntese condicionado por WGS. Este fato só prova a robustez da membrana para operar em condições adversas

3.7 Energia de ativação

O mecanismo através do qual o H₂ permeia através da membrana de Pd-Ag, é composto por vários passos, e cada um deles possui a sua própria energia de ativação (E_a). De acordo com (Ward & Dao, 1999), destes passos podem destacar-se:

1. Transporte das moléculas de H₂ desde o interior da mistura gasosa até à camada adjacente à parede exterior da membrana;
2. Adsorção dissociativa das moléculas de H₂ na superfície do Pd;
3. Adsorção do H_{atômico} para o interior da membrana;
4. Difusão do H_{atômico} através do interior da membrana, no sentido do menor gradiente de concentração e de pressão;
5. Transição do H_{atômico} desde o interior da membrana para a superfície da membrana do lado da menor pressão parcial;
6. Recombinação do H_{atômico} em H₂ no lado oposto da membrana;
7. Transporte das moléculas de H₂ da superfície da membrana para o interior da mistura gasosa.

Ao utilizar-se a equação de *Sievert's*, assume-se o pressuposto de que no mecanismo de permeação do H₂, o passo de difusão do H_{atômico} é o dominante, pelo que os outros passos (chamados de superfície), têm uma contribuição negligenciável. Deste modo, a sua contribuição para o cálculo da energia de ativação global é considerada ínfima, pelo que se considera que toda a resistência ao transporte do H₂ é exercida no passo de difusão do H_{atômico} (Pinto, et al., 2012). Esta linearidade é comprovada pelas Fig. 3.8 a Fig. 3.10, onde se confirma para as várias misturas gasosas em estudo, a validade da equação de *Sievert's*. A Fig. 3.11, também atesta a linearidade dos pressupostos assumidos.

Na Fig. 3.13, representam-se os pontos experimentais através da equação de *Arrhenius*, de modo a permitir o cálculo das energias de ativação para as diferentes misturas em estudo. Regista-se o fato de a energia de ativação obtida para a MIX 1 ser mais baixa que a obtida para 100% H₂. No entanto, já era espetável que os resultados obtidos fossem muito próximos, em função do que já foi anteriormente discutido no ponto 3.1. Estes resultados também estão em concordância com os valores das permeâncias obtidos na Fig. 3.11, uma vez que se obtiveram valores de permeâncias mais elevados para a MIX 1 que para 100% H₂.

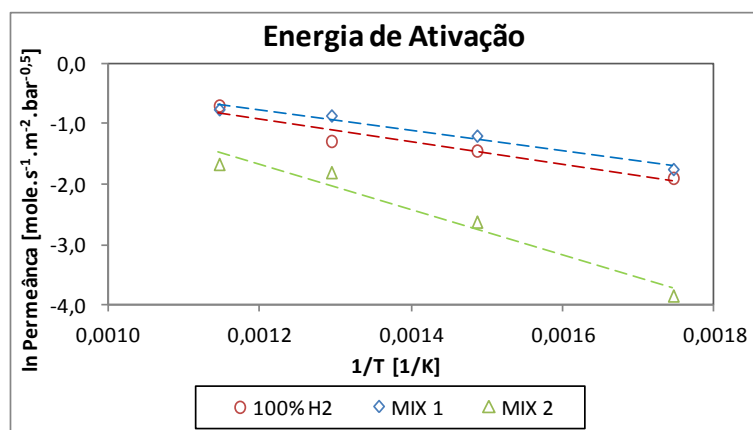


Fig. 3.13 – Gráfico de $1/T$ vs \ln da permeância de acordo com a lei de Arrhenius para as pressões entre 2 e 5 bar, para 100% H₂, MIX 1 e MIX 2

Na Tabela 3.2, apresentam-se os resultados do ajuste da equação de Arrhenius aos pontos obtidos. Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos variaram entre os 0,96 e 0,98, o que se considera um bom ajuste.

Tabela 3.2 – Energia de ativação e fator pré exponencial obtidos para as misturas em estudo

Corrente Gasosa	$E_{\text{ativação}}$ kJ.mole ⁻¹ H	Fator Pré exponencial (mmole.s ⁻¹ .m ⁻² .bar ^{-0,5})	Fator Pré exponencial (mole.s ⁻¹ .m ⁻² .Pa ^{-0,5})
100% H ₂	15,3	3,6	$1,1 \times 10^{-5}$
MIX 1	14,1	$2,8 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-7}$
MIX 2	31,5	$5,6 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-7}$

Os valores obtidos, estão de acordo com os obtidos por outros autores, ver Tabela 3.3. Também se encontram de acordo com o pressuposto citado por (Yun & Oyama, 2011), que afirma que para processos dominados pela difusão do H_{atômico} através da membrana se espera que os valores da energia da energia de ativação sejam inferiores a 30 kJ.mol⁻¹. O mesmo autor refere também que para processos dominados pelo processo de adsorção/desorção se esperam valores entre 54 e 146 kJ.mol⁻¹.

Tabela 3.3 – Energias de ativação publicadas por vários autores

E_a (kJ.mol ⁻¹)	Autor
15,3 - 31,5	Presente trabalho
17,41	(Miguel, et al., 2012)
25,8	(Ryi, et al., 2009)
17,0	(Pizzi, et al., 2008)
11,8 - 17,5	(Chen & Hsu, 2011)
9,18	(Xie, et al., 2011)

3.8 Cálculo do expoente n

É sabido que a presença de espécies contaminantes como o CO e o CO₂ que são adsorvidas na superfície da membrana, pode causar desvios à equação de *Sievert's*. Nomeadamente, a presença do CO que apresenta uma grande inibição à permeação do H₂, devido à sua co-absorção na superfície metálica. Já o CO₂ também representa alguma inibição, mas menor que para o CO, (Miguel, et al., 2012). No presente trabalho, conforme referido atrás, não se detetaram indícios de inibição por parte do CO₂, mas esta situação pode dever-se ao fato da membrana ser de uma espessura superior (177,8 µm) à da maioria dos restantes autores (1 a 50 µm) (Sato, et al., 2012) e (Xie, et al., 2011). Uma maior espessura implica a existência de uma influência mais acentuada na difusão do H_{atômico} através da membrana, conforme explicado por (Caravella, et al., 2010), minorando os efeitos de inibição atribuídos ao CO₂.

Assim, para averiguar se o passo limitante no processo de permeação do H₂, corresponde à difusão do H_{atômico} através da membrana, recorreu-se à equação de *Sievert's* modificada, (E 2.1). Deste modo procedeu-se à variação dos valores de n entre 0,1 e 1, apresentando-se os resultados obtidos na Fig. 3.14. O melhor ajuste aos pontos experimentais, ocorreu para n=0,5, o que se encontra em concordância com (Pizzi, et al., 2008) e (Caravella, et al., 2010), este resultado permite concluir que a difusão do H_{atômico} (mecanismo solução/difusão) é o passo limitante, uma vez que não se detetaram indícios dos efeitos produzidos por outros fatores que condicionem o comportamento da membrana, tais como:

1. O comportamento não ideal da combinação H₂/metal;
2. Outros fenómenos que ocorram na superfície da membrana, que não são contabilizados, tais como a quimiabsorção de outros compostos;
3. O coeficiente de difusão do H₂ também pode ser dependente da concentração;
4. Aumento da resistência ao transporte da fase gasosa externa;
5. Possíveis defeitos na matriz da membrana.

Se qualquer um, ou vários destes fatores se manifestassem de modo significativo, o melhor ajuste não ocorreria para n=0,5 mas para um valor superior.

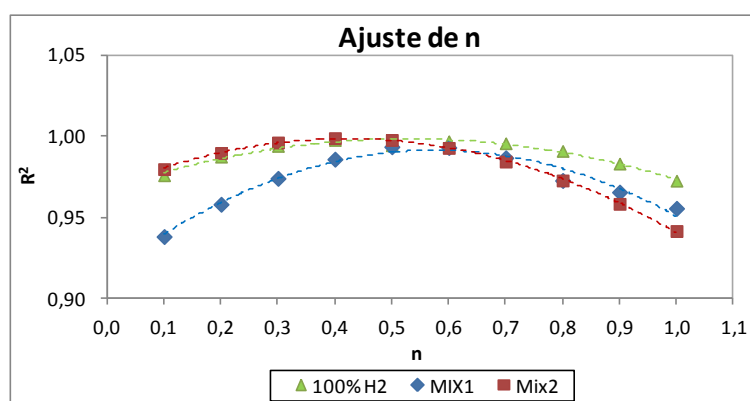


Fig. 3.14 – Ajuste do valor do expoente n, aos valores experimentais através da equação de *Sievert's* modificada, obtidos para 100% H₂, MIX 1 e MIX 2 à temperatura de 600°C.

O trabalho de (Yun & Oyama, 2011) confirma que para o caso de membranas mais espessas, se espera que os desvios ao valor de n=0,5 sejam menores que para membranas menos espessas, uma vez que o mecanismo de difusão do H_{atômico} através da membrana, tende a ser mais relevante que os restantes. Este pressuposto é também confirmado por (Hatlevik, et al., 2010), que estudou o fluxo de H₂ permeado para membranas com várias espessuras e concluiu que o fluxo diminui com o aumento da espessura da membrana, para espessuras acima de 4 µm verificou a existência de linearidade entre o fluxo permeado e a espessura, provando que o mecanismo de difusão do H_{atômico} é o dominante.

3.9 Seletividade da membrana

Uma das propriedades mais importantes de uma membrana é a sua permeseletividade, ou seja, a sua capacidade em permitir que umas espécies atravessem a sua estrutura e que outras não. No caso das membranas de Pd, espera-se que, teoricamente, só o H_{atômico} seja capaz de atravessar a sua parede e como tal espera-se que, teoricamente, a sua seletividade seja infinita. No entanto a ocorrência de defeitos na matriz da membrana pode permitir a passagem de outras espécies para além do H_{atômico}. Por este motivo, é de grande importância avaliar periodicamente a composição da corrente do permeato de modo a determinar a existência de espécies contaminantes.

Todas as amostras de gás recolhidas foram analisadas pela técnica de Cromatografia Gasosa (GC), e uma vez que não se detetaram contaminantes na corrente de permeato pode-se concluir que para as espécies presentes nas misturas gasosas, para além do H₂, a membrana apresenta uma seletividade mínima que é garantida pelo limite de deteção do aparelho de GC. No presente caso para o valor da concentração mínima de CO₂ possível de ser detetada, utilizou-se valor mais baixo de concentração de CO₂ utilizado na calibração do aparelho.

Para o cálculo da seletividade da membrana, através da equação (E 2.6), utilizou-se o fluxo de H₂ permeado para a MIX 1 e o valor de 0,1% para o CO₂ que foi o valor mínimo utilizado na reta de calibração do aparelho de GC. Os valores de seletividade obtidos, variaram entre 666 e 2 460, no entanto, deve-se ressaltar que estes valores são relativamente baixos, quando comparados com os 10000 obtidos por (Pizzi, et al., 2008). Esta diferença deveu-se à falta de disponibilidade de padrões de CO₂ em teores mais baixos que permitissem analisar as amostras até concentrações mais baixas. Deste modo, os valores apresentados estão limitados pelos valores mínimos utilizados na calibração do aparelho de GC (0,1% de CO₂), e não por limitações na performance da membrana. Pode-se afirmar, com certeza, que a membrana apresenta no mínimo esses valores de seletividade.

O conhecimento da seletividade de uma membrana de Pd, permite determinar a existência de defeitos na matriz cristalina da membrana, uma vez que se for detetada a presença de compostos além do H₂, significa que eles atravessam a membrana através dos seus defeitos. Nesse o caso, a molécula de H₂ que é menor também será capaz de os atravessar, se esta passagem for suficientemente elevada será detetada como desvio à equação de *Sievert's*.

Geralmente quanto maior a seletividade, menor é o fluxo de H₂ permeado, uma vez que uma membrana de Pd com comportamento “ideal” apresenta uma seletividade infinita, pois só permite a passagem de uma espécie, o H_{atômico}. A presença de outras espécies, além do H₂, no permeato implica a existência de defeitos na matriz cristalina da membrana que permitam a sua passagem. Só existem 2 modos de melhorar a seletividade de uma membrana, i) a utilização de melhores técnicas de produção de filmes cada vez mais finos e com ausência de defeitos ou ii) a utilização de membranas com espessuras maiores, de modo a compensar os defeitos que possam ocorrer na sua matriz. A criação de novas membranas deverá ter em conta os custos de produção associados, em função do desempenho que lhes é exigido, ou seja a relação qualidade/preço. (Yun & Oyama, 2011) apresentam dois exemplos de membranas que apresentam permeâncias bastante elevadas, mas que em contra partida apresentam uma seletividade muito baixa, o que as torna virtualmente inúteis.

4. Conclusões

O presente trabalho consistiu, no estudo e caracterização do comportamento de uma membrana metálica densa de Pd₇₇Ag₂₃, relativamente à permeação do H₂ proveniente de diferentes misturas gasosas que simulam a composição de gás de síntese em várias situações.

Os resultados obtidos para o gás com H₂ puro, confirmam a validade da equação de *Sievert's*, que tem por base o pressuposto que a permeação do H₂ através da membrana é controlada pela difusão do H_{atômico} através da matriz de Pd-Ag da membrana. O que significa que os mecanismos de quimiabsorção-dissociação-difusão na superfície da membrana, bem como o transporte do gás ao longo da membrana têm uma contribuição não quantificável para a resistência global ao transporte do H₂ através da membrana, estes resultados estão de acordo com os obtidos por (Pizzi, et al., 2008).

O gás com 100% de H₂ apresentou os maiores valores para o fluxo de H₂ permeado através da membrana, quando comparados com os obtidos para as outras misturas.

No caso da MIX 1, o fator que parece ter maior influência nos resultados obtidos, foi a diluição por parte do CO₂, não se detetando indícios de que a sua presença tenha afetado o fluxo de H₂ permeado de outra forma. Quando se compara o fluxo de H₂ obtido para a MIX 1 com a 100% H₂, verifica-se que para uma diluição de 30% o fluxo permeado só diminui 22%.

Na MIX 2, a introdução do CH₄ na mistura gasosa provocou um abaixamento significativo nos valores obtidos para os fluxos de H₂ permeado, que leva a concluir que o CH₄ impede que o mecanismo de absorção do H₂ na superfície da membrana decorra normalmente.

Não foi possível efetuar todos os ensaios previstos para a MIX 3, uma vez que se detetou a ocorrência de reações entre o CO e o H₂, provocando o aparecimento de resíduo carbonoso e a formação de H₂O, CH₄, C₂H₄ e C₃H₆. No entanto, foi possível efetuarem-se ensaios com esta mistura para a temperatura de 600°C, variando a pressão entre 0,2 e 0,5 MPa. Quando se comparam os resultados obtidos com os das outras misturas, verificou-se que o fluxo de H₂ permeado é o menor. Concluiu-se que esta mistura nunca poderia ser utilizada juntamente com esta membrana numa situação industrial, para as condições de operação em estudo, uma vez que as reações indesejadas desencadeadas inviabilizam a exequibilidade de qualquer processo de separação do H₂.

Neste trabalho observou-se que para a MIX 3, ocorreu a formação de um resíduo carbonoso que se atribui ao desenvolvimento da reação de *Boudouard*, (R 1.3), no entanto após procedimento de limpeza com ar a 400°C, o resíduo é oxidado e a membrana retoma o seu estado inicial. Constatou-se que esta membrana não é adequada para tratar um gás de síntese com 40% de CO na sua composição. Esta situação só poderá ocorrer em ambiente industrial, no caso de se verificar alguma anomalia no processo que dificulte a conversão de CO pela reação de WGS. Este resultado serve de indicador sobre o que poderá suceder no caso de esta membrana ser utilizada dentro de um reator de WGS, uma vez que terá de processar uma corrente gasosa com teores de CO da ordem do utilizado na MIX 3.

No estudo da dependência da permeância do H₂ com a temperatura, verificou-se que esta obedece à equação de *Arrhenius*, equação (E 2.4), tendo-se obtido valores para as energias de ativação E_a das misturas 100% H₂, MIX 1 e MIX 2 de 15,3, 14,1 e 31,5 kJ.mol⁻¹, respetivamente. Os valores E_a obtidos, são da mesma ordem de grandeza que os apresentados na literatura, por diversos autores, para membranas à base de Pd e que obedecem à lei de *Sievert's*. Estes valores da E_a também confirmam que a membrana não possui defeitos na sua matriz, uma vez que a sua existência provocaria a ocorrência de difusão de *Knudsen* ou transporte de *Poiseuille*, e cuja dependência da temperatura apresenta um perfil diferente, o que levaria à obtenção de valores de E_a mais elevados, conforme descrito por (Yun & Oyama, 2011).

Quanto ao ajuste do valor n (exponencial da pressão) aos dados experimentais obtidos para as misturas gasosas em análise, pela da equação de *Sievert's* modificada (E 2.1), verificou-se através dos ajustes efetuados, para valores de n diferentes de 0,5, que estes não apresentaram melhores coeficientes de correlação (R²) que os obtidos para n=5. O que mais uma vez leva a concluir que o mecanismo de

permeação do H₂ através da membrana está de acordo com os pressupostos utilizados pela lei de *Sievert's*.

Os valores de seletividade obtidos para a membrana utilizada no presente trabalho, na permeação da MIX 1, variaram entre 666 e 2 460. Estes valores não são a seletividade máxima que a membrana pode apresentar, uma vez que não foram detetados contaminantes nas amostras de permeato analisadas, o fator limitante foi a concentração mínima dos padrões utilizados na reta de calibração do aparelho de GC, que no caso do presente trabalho foi de 0,1%. Para uma membrana de Pd-Ag com uma espessura de 177,6 µm espera-se que a seletividade se situe acima dos 10 000, uma vez que valores desta grandeza já foram obtidos para membranas com menores espessuras por (Pizzi, et al., 2008) e (Zahedi, et al., 2009).

A elevada seletividade apresentada, indica que somente o H_{atômico} consegue permear a estrutura da membrana, após se dissociar na sua superfície, uma vez que não se detetou a presença de outros compostos na corrente de permeato, o que é indicador da ausência de defeitos na matriz cristalina da membrana, não se verificando a ocorrência de outros mecanismos de transporte (*Knudsen* ou *Poiseuille*).

De acordo com os resultados experimentais obtidos tais como obediência à lei de *Sievert's* e a elevada seletividade obtida, pode concluir-se que a membrana de Pd-Ag utilizada neste trabalho apresenta, uma superfície densa e isenta de defeitos.

De acordo com (Miguel, et al., 2012), quando se utiliza a equação de *Sievert's* deve ter-se em conta que esta não contabiliza a variação da pressão parcial das espécies contaminantes que são adsorvidas do lado do retentato, como o CO, à medida que o H₂ é permeado. O mesmo autor refere que para fluxos elevados de H₂ através da membrana ou para concentrações mais elevadas do contaminante, podem ocorrer desvios entre os resultados obtidos e os previstos. No desenvolvimento do presente trabalho experimental, constatou-se que o desempenho da membrana é bastante afetado pela presença de teores elevados de espécies contaminantes, como o CO e o CH₄, como os utilizados na MIX 2 e MIX 3. No entanto deve-se salientar que num funcionamento normal esta membrana nunca estará sujeita a estes teores de contaminantes.

A diminuição do fluxo de H₂ através da membrana por efeito da polarização de concentração ou por aumento da concentração de CO, pode não ser suficientemente elevada de modo a provocar desvios comportamentais à equação de *Sievert's*, tal como descrito por (Pizzi, et al., 2008), continuando o mecanismo de difusão do H_{atômico} na parede metálica, a ser o passo limitante. No caso da membrana em estudo, que possui 177,8 µm de espessura, quando se comparam os resultados obtidos, com os de membranas com 2,5 µm de espessura (Pd-Ag depositado em suporte cerâmico) deve ter-se em consideração que a resistência à difusão do H_{atômico} será maior.

É sugerido por vários autores, tais como (Peters, et al., 2008) ou (Mejdell, et al., 2009), que um fluxo elevado de H₂ através da membrana, irá causar a sua depleção numa camada junto à superfície da mesma, provocando o fenómeno de polarização de concentração. Segundo os autores, este é o fator que mais condiciona o fluxo de H₂ através de membranas de Pd-Ag finas, com espessuras até 3 µm, provocando desvios relativamente à equação de *Sievert's*. Para estas membranas, a polarização de concentração representa cerca de 80% do total de perda de pressão através da membrana. No presente trabalho foi utilizada uma membrana densa de Pd-Ag, com 177,8 µm de espessura, e neste caso não se verificaram desvios significativos à equação de *Sievert's*, o que leva a concluir que para membranas mais espessas, a resistência à difusão do H_{atômico} através da membrana, continua a ser o fator preponderante. (Caravella, et al., 2010) confirma que em membranas com espessura elevada, o passo dominante é o da difusão do H_{atômico} através da membrana.

No caso de membranas tubulares, também é importante efetuar-se o estudo do efeito da polarização de concentração, ao longo do comprimento da membrana, uma vez que esta aumenta ao longo do comprimento, devido à diminuição da concentração do H₂, e consequente aumento da concentração de contaminantes, deste modo pode-se determinar o comprimento ótimo de cada módulo da membrana. No caso de se detetar um elevado efeito da polarização de concentração, o comprimento da membrana

deve ser diminuído, reduzindo deste modo os custos associados à instalação do mecanismo de separação, tal como referido por (Chen, et al., 2011).

Um critério a ser utilizado na escolha de diferentes espessuras nas membranas de Pd-Ag, dependerá do grau de pureza pretendido para o H₂, da sua robustez, durabilidade e a relação custo benefício. Neste contexto, a utilização de membranas de Pd-Ag, depositadas em suportes cerâmicos com macro poros tem a vantagem de permitir a operação com elevadas pressões e sem utilizar gás de arraste, uma vez que a espessura da membrana é muito baixa, proporcionando uma menor perda de pressão através da membrana. A não utilização de gás de arraste, permite a eliminação dos custos com a aquisição e utilização de um gás inerte, geralmente o N₂. Por outro lado, também possui a vantagem de permitir a obtenção do H₂ sem estar diluído no N₂, evitando os custos acrescidos de uma separação entre estes dois gases.

A utilização deste tipo de membrana, pelo seu modo de funcionamento produz H₂ com um elevado grau de pureza, mas por outro lado a quantidade de H₂ que é rejeitada pelo lado do retentato também é elevada, o que leva grandes perdas de H₂. A solução para minorar este problema, passará pela utilização de várias membranas em série, para que se possa proceder à captura da maior quantidade de H₂ possível. No futuro, um modo de minimizar os custos de produção do H₂, poderá passar pela associação da instalação de separação por membranas, a uma central de GICC, onde a corrente do retentato que ainda contém H₂ poderá ser alimentada de volta ao circuito GICC.

No processo de seleção de uma membrana devem ter-se em consideração vários fatores tais como, composição do gás a tratar, pureza pretendida para o H₂, caudal de gás a processar, temperatura e pressão de operação.

A utilização de membranas densas poderá não ser a melhor escolha, em termos económicos bem como operacionais, como primeiro tratamento na purificação de H₂ proveniente de gás de síntese, uma vez é necessário processar um elevado caudal de gás com vários compostos contaminantes. Numa primeira fase, poderão ser utilizadas membranas com uma menor seletividade e mais “robustas”, que irão preceder à separação da maioria dos contaminantes, e numa segunda fase poderão ser utilizadas as membranas de Pd-Ag densas, que são mais seletivas mas que permitem um menor fluxo de H₂ através delas. Deste modo aumenta-se o tempo de vida das membranas mais caras, pois irão funcionar em condições de alimentação mais controladas. Também é necessária uma menor área de permeação, uma vez que parte do gás de síntese inicial já foi separado anteriormente.

As membranas que não utilizam suporte (como a utilizada no presente trabalho) apresentam uma espessura que lhes proporciona a resistência mecânica necessária para suportar as condições de operação a que são sujeitas sem se degradarem, têm como grande vantagem apresentarem uma grande seletividade, como desvantagens são mais caras e permitem a passagem de menores fluxos de H₂, as não suportadas.

A utilização deste tipo de membranas para a obtenção de H₂ com elevado grau de pureza a partir de gás de síntese, terá como subproduto uma corrente rica em CO₂. Uma vez que a permeação do H₂ é favorecida para pressões elevadas, a corrente de retentato, rica em CO₂, também estará a uma pressão elevada, o que será favorável ao seu sequestro, uma vez que eliminará a operação de compressão do CO₂ até à pressão a que será sequestrado. Desta forma, ao analisarem-se os custos associados á duas operações verifica-se é economicamente mais viável a sua operação em conjunto, do que ambas isoladamente, uma vez que se elimina o passo de compressão do CO₂, bem como os custos associados que são elevados.

Assim, a associação do uso de membranas para a separação do H₂, com a captura do CO₂, será uma opção interessante uma vez que se aproveitam as sinergias de ambos os processos para a obtenção de dois produtos com custos associados mais baixos.

5. Trabalho futuro

Após a execução deste trabalho, e em função dos resultados obtidos e dos trabalhos efetuados por outros autores, apresentam-se os seguintes tópicos, como sugestões para trabalhos futuros:

1. Determinação do comportamento da membrana em função de um perfil de concentrações de CO e de CH₄ presentes num gás de síntese;
2. Determinação das condições ideais para o escoamento do gás a permear em regime turbulento, nomeadamente a área de escoamento e velocidade de escoamento, e determinar qual o seu papel no efeito de polarização de concentração dos contaminantes do lado do retentato, e do H₂ do lado do permeato;
3. Determinação da área/comprimento ótimos de cada módulo de membrana, de modo a permitir a maximização do fluxo de H₂ transferido, em função da minimização dos custos operacionais e de investimento;
4. Determinação da espessura mínima para este tipo de membrana, que lhe permita manter a resistência estrutural para resistir às condições experimentais, mantendo os níveis de seletividade e de fluxo permeado elevados;
5. Estudo da incorporação de membranas em reatores de WGS, utilizando as misturas com composições reais á saída do reator de gasificação, nomeadamente o seu comportamento perante a presença do CO;
6. Determinação das condições de operação ótimas (temperatura e pressão) do módulo da membrana, em função do fluxo de H₂ permeado e dos custos energéticos associados ao seu funcionamento;
7. Completar os estudos efetuados, usando um g ás de síntese com uma gama de composições mais alargada;
8. Efetuar testes de permeação de longa duração, de modo a determinar a robustez e qual o comportamento da membrana numa utilização contínua e a longo prazo.

Bibliografia

1. Abdollahi, M. et al., 2012. Ultra-pure hydrogen production from reformat mixtures using a palladium membrane reactor system. *Journal of Membrane Science*, Volume 390-391, pp. 32-42.
2. Ancheyta, J. & Speight, J. edits., 2007. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. Boca Raton: CRC Press.
3. Andrés, M. B. Y., Grace, J., Lim, C. & Gulamhusein, A., 2011. In-situ CO₂ capture in a pilot-scale fluidized-bed membrane reformer for ultra-pure hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 4038-4055.
4. Armaroli, N. & Balzani, V., 2011. *Energy for a Sustainable World- From the Oil Age to a Sun-Powered Future*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
5. Aswathanarayana, U., Harikrishnan, T. & Sahini, K. edits., 2010. *Green Energy, Technology, Economics and Policy*. Londres: CRC Press.
6. Autoridade da Concorrência, 2011. *Boletim Mensal 10-2011*. [Online] Available at: http://www.concorrencia.pt/vPT/Estudos_e_Publicacoes/Relatorios_periodicos_e_Newsletters/Energia_e_Combustiveis/Documents/Boletim_Mensal_Combustiveis_201110.pdf [Acedido em 11 Novembro 2011].
7. Babita, K., Shridhar, S. & Rayhavan, K., 2011. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGS - Review of their status, challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 6671-6688.
8. Barbieri, G. et al., 2008. A novel model equation for the permeation of hydrogen in mixture with carbon monoxide through Pd-Ag membranes. *Separation and Purification Technology*, Volume 61, pp. 217-224.
9. Basile, A. et al., 2011. Methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reformer: An experimental study on reaction pressure influence at middle temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 1531-1539.
10. Basu, A., Akhtar, J., Rahman, M. & Islam, M., 2004. A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems. *Petroleum science and technology*, Volume 22, Nº 9 e 10, pp. 1343-1368.
11. Bennett, J. P., 2008. *Materials for the Hydrogen Economy*. Boca Raton: CRC Press.

12. Benson, S., ed., 2005. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project*. Amsterdão: Elsevier.
13. Brunetti, A., Barbieri, G. & Drioli, E., 2011. Integrated membrane system for pure hydrogen production: A Pd-Ag membrane reactor and a PEMFC. *Fuel Processing Technology*, Volume 92, pp. 166-174.
14. Caravella, A., Scura, F., Barbieri, G. & Drioli, E., 2010. Sievert's law empirical exponent for Pd-based membranes: Critical analysis in pure H₂. *J. Phys. Chem. B*, Volume 114, pp. 6033-6047.
15. Carrara, A., Perdichizzi, A. & Borigozzi, G., 2011. Pd-Ag dense membrane application to improve the energetic efficiency of a hydrogen production industrial plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 5311-5320.
16. Catalano, J., Baschetti, M. & Sarti, G., 2011. Influence of water vapor on hydrogen permeation through 2.5 micra Pd-Ag membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 8658-8673.
17. Chen, W. & Hsu, P., 2011. Hydrogen permeation measurements of Pd and Pd-Cu membranes using dynamic pressure difference method. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 9355-9366.
18. Chen, W., Hsu, P. & Lin, B., 2010. Hydrogen permeation dynamics across a palladium membrane in a varying pressure environment. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5410 e5418, Volume 35, pp. 5410-5418.
19. Chen, W., Syu, W. & Chen-I, H., 2011. Numerical characterization on concentration polarization of hydrogen permeation in a Pd-based membrane tube. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 14734-14744.
20. Corbo, P., Migliardini, F. & Veneri, O., 2011. *Hydrogen Fuel Cells for Road Vehicles*. Londres: Springer.
21. Couling, D., Prakash, K. & Green, W., 2011. Analysis of membrane and adsorbent process for warm syngas cleanup in integrated gasification Combined-Cycle with CO₂ capture and sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 50, pp. 11313-11336.
22. Davis, B., 2010. *Energy Today: Hydrogen Fuel*. Nova Iorque: Chelsea House Publishers.
23. Dolan, M., Donelson, R. & Dave, N., 2010. Performance and economics of a Pd-based planar WGS membrane reactor for coal gasification. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10994 e11003, Volume 35, pp. 10994-11003.

24. EDP (Energias de Portugal), 2007. *Centro de Produção Sines - Conferência “Pacto para a Saúde e Ambiente”*. [Online] Available at: [http://www.sines.pt/PT/Viver/Ambiente/seminariosconferencias/conf_pacto_saude_amb/Documents/Apresentação_de_Jorge_do_Carmo_\(EDP\).pdf](http://www.sines.pt/PT/Viver/Ambiente/seminariosconferencias/conf_pacto_saude_amb/Documents/Apresentação_de_Jorge_do_Carmo_(EDP).pdf) [Acedido em 11 Janeiro 2012].
25. Ekins, P., ed., 2010. *Hydrogen Energy Economic and Social Challenges*. Londres, UK: Earthscan Ltd.
26. ERSE (Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos), 2011. *DIRETIVA n.º 10/2011 - Revisão trimestral das tarifas transitórias de gás natural, para os clientes com consumos anuais*. [Online] Available at: http://www.erse.pt/pt/gasnatural/tarifaseprecos/0711_0612/Documents/Diretiva_10-2011_Tarifas_trim_1trim2012l_vs_Portal_Externo.pdf [Acedido em 09 Janeiro 2012].
27. European Commission, 2004. *European Hydrogen and Fuel Cell Projects*. Luxemburgo: Office for Official Publications of the European Communities.
28. Falco, M., Marrell, L. & Iaquaniello, G. edits., 2011. *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*. Londres: Springer-Verlag.
29. Gade, S. et al., 2009. Palladium–ruthenium membranes for hydrogen separation fabricated by electroless co-deposition. *International journal of hydrogen energy*, Volume 34, p. 6484–6491.
30. Gallucci, F. & Basile, A., 2008. Pd–Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, pp. 1671-1687.
31. García-García, F., Torrente-Murciano, L., Chadwick, D. & Li, K., 2012. Hollow fibre membrane reactors for high H₂ yields in WGS reaction. *Journal of Membrane Science*.
32. Good, J. et al., 2005. *tarweb.net*. [Online] Available at: http://www.tarweb.net/results/pdf/Technical-Report-version-3_8-final.pdf [Acedido em 16 02 2012].
33. Goswami, D., 1986. *Alternative energy in agriculture*. Boca Raton: CRC Press.
34. Gupta, R., ed., 2009. *Hydrogen Fuel, Production, Transport and Storage*. Boca Raton, Florida: CRC Press.

35. Hara, S. et al., 2012. Hydrogen diffusion coefficient and mobility in palladium as function of equilibrium pressure evaluated by permeation measurement. *Journal of Membrane Science*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.002>.
36. Hatlevik, Ø. et al., 2010. Palladium and palladium alloy membranes for hydrogen separation and production: History, fabrication strategies, and current performance. *Separation and Purification Technology*, Volume 73, pp. 59-64.
37. Hester, R. & Harrison, R. edits., 2010. *Carbon Capture Sequestration and Storage*. 1^a ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing.
38. Hordeski, M., 2008. *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*. Lilburn(Georgia): The Fairmont Press, Inc..
39. Huang, T., Wei, M. & Chen, H., 2001. Permeation of hydrogen through palladium/alumina composite membranes. *Separation Science and Technology*, Volume 36(2), pp. 199-222.
40. Hu, X. et al., 2008. Toward effective membranes for hydrogen separation: Multichannel, composite palladium membranes. *Journal of Power Sources*, Volume 181, pp. 135-139.
41. IEA (International Energy Agency), 2004. *Hydrogen*. Paris: OECD/IEA.
42. IEA (International Energy Agency), 2007. *Hydrogen Production & Distribution*. [Online] Available at: <http://www.iea.org/techno/essentials5.pdf> [Acedido em 22 Novembro 2011].
43. IEA (International Energy Agency), 2010. *World Energy Outlook*. Paris: International Energy Agency.
44. IEA, (International Energy Agency), 2004. *Hydrogen Fuel Cells Review National R&D Programs*. Paris: OECD/IEA.
45. IEA, International Energy Agency, 2008. *CO₂ Capture and Storage, a key carbon abatement option*. 1^a ed. Paris: OECD/IEA.
46. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1996. Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure & Appl. Chem*, Volume 68, nº 7, pp. 1479-1489.
47. Iwuchukwu, I. & Sheth, A., 2008. Mathematical modeling of high temperature and high-pressure dense membrane separation of hydrogen from gasification. *Chemical Engineering and Processing*, Volume 47, pp. 1292-1304.
48. Kluiters, S., 2004. *Intermediate report EU project MIGREYD NNE5-2001-670*. [Online] Available at: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04102.pdf> [Acedido em 12 Fevereiro 2012].

49. Knapton, A., 1977. Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes: A Review of High Permeability Materials. *Platinum Metals Rev.*, Volume 21, pp. 44-50.
50. Koc, R., Kazantzis, N. & Ma, Y., 2011. Process safety aspects in water-gas-shift (WGS) membrane reactors used for pure hydrogen production. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 24, pp. 852-869.
51. Koc, R., Kazantzis, N. & Ma, Y., 2011. A process dynamic modeling and control framework for performance assessment of Pd/alloy-based membrane reactors used in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 4934-4951.
52. Ku, A., Kulkarni, P., Shisler, R. & Wei, W., 2011. Membrane performance requirements for carbon dioxide capture using hydrogen-selective membranes in integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants. *Journal of Membrane Science*, Volume 367, pp. 233-239.
53. Li, H. et al., 2012. Bench-scale WGS membrane reactor for CO₂ capture with co-production of H₂. *International journal of hydrogen energy*, Volume 37, pp. 4139-4143.
54. Liu, K., Song, C. & Subramani, V. eds., 2010. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..
55. Marín, P., Díez, F. & Ordóñez, S., 2012. Fixed bed membrane reactors for WGS-based hydrogen production: Optimisation of modelling approaches and reactor performance. *International journal of hydrogen energy*, Volume 37, pp. 4997-510.
56. McLeod, L., Degertekin, F. & Fedorov, A., 2009. Non-ideal absorption effects on hydrogen permeation through palladium-silver alloy membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 339, pp. 109-114.
57. Meadowcroft, J. & Langhelle, O. eds., 2009. *Caching the Carbon, The Politics and Policy of Carbon Capture and Storage*. 1^a ed. Northampton(MA): Edward Elgar Publishing Limited.
58. Mejdell, A. et al., 2009. Performance and application of thin Pd-alloy hydrogen separation membranes in different configurations. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 40, pp. 253-259.
59. Mendes, D. et al., 2010. Enhancing the production of hydrogen via water-gas shift reaction using Pd-based membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 12596-12608.

60. Metz, B. et al. eds., 2005. *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Nova Iorque: Cambridge University Press.
61. Miguel, C., Mendes, A., Tosti, S. & Madeira, L., 2012. Effect of CO and CO₂ on H₂ permeation through finger-like Pd-Ag membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.131>.
62. Millet, P., Ngameni, R. & Grigoriev, S., 2011. Hydrogen sorption by Pd₇₇ Ag₂₃ metallic membranes. Role of hydrogen content, temperature and sample microstructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 4262-4269.
63. Nam, S., Seong, Y., Lee, J. & Lee, K., 2009. Preparation of highly stable palladium alloy composite membranes for hydrogen separation. *Desalination*, Volume 236, pp. 51-55.
64. Nam, S. et al., 2000. Methane Steam Reforming in a Pd-Ru Membrane Reactor. *Korean J. Chem. Eng.*, Volume 17 (3), pp. 288-291.
65. ORNL (Oak Ridge National Laboratory), 2008. *Conversion Factors for Bioenergy*. [Online] Available at: <http://www.ces.ncsu.edu/forestry/biomass/pubs/WB008.pdf> [Acedido em 11 Novembro 2011].
66. Oyama, T. et al., 2011. Review of mechanisms of gas permeation through inorganic membranes. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Volume 54 (5), pp. 298-309.
67. Peters, T., Stange, M., Klette, H. & Bredesen, R., 2008. High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux. *Journal of Membrane Science*, Volume 316, pp. 119-127.
68. Piemonte, V., de Falco, M., Faveta, B. & Basile, A., 2010. Counter-current membrane reactor for WGS process: Membrane design. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12609 e 12617, Volume 35, pp. 12609-12617.
69. Pinto, F. et al., 2012. Effect of Syngas composition on hydrogen permeation through Pd-Ag membrane. *Fuel*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.060>.
70. Pizzi, D. et al., 2008. Hydrogen Permeability of 2,5 micra palladium-silver membranes deposited on ceramic supports. *Journal of Membrane Science*, Volume 325, pp. 446-453.
71. Quaak, P., Knoef, H. & Stassen, H., 1999. *Energy from Biomass: A review of combustion and gasification technologies*. Washington, DC: The International Bank for Reconstruction and Development/THE WORLD BANK.
72. Rackley, S., 2010. *Carbon Capture and Storage*. Oxford: Elsevier Inc..

73. Rand, J. & Dell, M., 2008. *Hydrogen Energy, Challenges and Prospects*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
74. Ryi, S., Park, J., Hwang, K. L. C. & Lee, S., 2011. Module configuration in CO₂ capture using Pd-based composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 13769-13775.
75. Ryi, S. et al., 2009. Low temperature diffusion bonding of Pd-based composite membranes with metallic module for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, Volume 326, pp. 589-594.
76. Sánchez, J., Barreiro, M. & Marono, M., 2011. Hydrogen enrichment and separation from synthesis gas by the use of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy*, Volume 35, pp. S132-S144.
77. Sato, K. et al., 2012. Influence of CO₂ and H₂O on the separation of hydrogen over two types of Pd membranes: Thin metal membrane and pore-filling-type membrane. *Journal of Membrane Science*, Volume 415-416, pp. 85-92.
78. Sie, S. & Krishna, R., 1999. Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors. *Applied Catalysis A: General*, Volume 186, pp. 55-76.
79. Skorpa, R. et al., 2012. Assessing the coupled heat and mass transport of hydrogen through a palladium membrane. *Journal of Membrane Science*, Volume 394-395, pp. 131-139.
80. Tabak, J., 2009. *Natural Gas and Hydrogen*. New York: Facts on File, Inc..
81. Tosti, S., 2010. Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 12650-12659.
82. Tosti, S., Borgognoni, F. & Santucci, A., 2010. Multi-tube PdAg membrane reactor for pure hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 11470-11477.
83. USDE (US Department of Energy), 2010. *Hydrogen from Coal Multi-Year RD&D Plan*. s.l.:National Energy Technology Laboratory.
84. USDE (US Department of Energy), 2011. *Hydrogen from Coal Research*. [Online] Available at: http://fossil.energy.gov/programs/fuels/hydrogen/Hydrogen_from_Coal_R%26D.html [Acedido em 18 Dezembro 2011].

85. Ward, T. & Dao, T., 1999. Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, Volume 153, pp. 211-231.
86. Westerwaal, R. et al., 2011. High throughput screening of Pd-alloys for H₂ membranes studied by hydrogenography and CVM. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 1074-1082.
87. Xie, D., Yu, J., Wang, F. Z. N. & Wang, W., 2011. Hydrogen permeability of Pd-Ag membrane modules with porous stainless steel substrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 1014-1026.
88. Yun, S. & Oyama, S., 2011. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*, Volume 375, pp. 28-45.
89. Zahedi, M., Afra, B., Dehghani-Mobarake, M. & Bahmani, M., 2009. Preparation of a Pd on a WO₃ modified Porous Stainless Steel for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, Volume 333, pp. 45-49.
90. Zhang, K., Gade, S., Hatlevik, O. & Way, J., 2012. A sorption rate hypothesis for the increase in H₂ permeability of palladium-silver (Pd-Ag) membranes caused by air oxidation. *International journal of hydrogen energy*, Volume 37, pp. 583-593.
91. Zhang, K., Gade, S. & Way, J., 2012. Effects of Heat Treatment in Air on Hydrogen Sorption over Pd-Ag and Pd-Au Membrane Surfaces. *Journal of Membrane Science*, p. doi:10.1016/j.memsci.2012.02.025.
92. Zuttel, A., Borgschulte, A. & Schlapbach, L. edits., 2008. *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Anexo I

AI.1 Equação de Sievert's

Como já foi referido atrás, a permeação do H₂ através de uma membrana de Pd é normalmente descrita através de uma sequência de vários passos (Peters, et al., 2008), que incluem o transporte e adsorção das moléculas de H₂ na superfície da membrana, dissociação do H₂ em H_{atômico} na superfície da membrana, difusão do H_{atômico} através do interior da membrana até ao lado oposto da superfície da membrana, recombinação do H_{atômico} em H₂ e sequente dessorção e transporte para longe da membrana.

Quando o passo limitante da permeação do H₂ é o passo de difusão do H_{atômico} através da membrana, o fluxo de H₂ pode ser calculado pela integração da lei de *Fick*, equação (E AI. 1):

$$N_{H_2} = -D \frac{dC}{d\delta} = \frac{D}{\delta} (C_{H_2 Ret} - C_{H_2 Per}) \quad (E AI. 1)$$

Com:

- N_{H_2} [mol m⁻² s⁻¹] Fluxo de H₂ permeado através da membrana
- D [m² s⁻¹] Coeficiente de difusão do H₂ através da membrana
- C [mol m⁻³] Concentração do H₂
- δ [m] Espessura da membrana

A concentração de H₂ é dada pela equação (E AI. 2).

$$C_{H_2} = \kappa \cdot \eta \quad (E AI. 2)$$

Com:

- κ [mol m⁻³] Constante de concentração do H₂
- η Razão atômica entre H/Pd

A razão atômica (η) é obtida em função da temperatura e da pressão parcial do H₂, para baixas concentrações de H₂ existe uma relação linear com a raiz quadrada da pressão parcial do H₂, de acordo com a equação (E AI. 3).

$$P_{H_2}^{0,5} = K_s \cdot \eta \quad (E AI. 3)$$

Com:

- P_{H_2} [bar] Pressão parcial do H₂
- K_s [bar^{0,5}] Constante de Sievert's

Combinando as equações (E AI. 1) a (E AI. 3), obtém-se a equação (E AI. 4).

$$N_{H_2} = \frac{D(\kappa/K_s)}{\delta} (P_{H_2 Ret}^{0,5} - P_{H_2 Per}^{0,5}) \quad (E AI. 4)$$

O termo κ/K_s , representa a solubilidade (S) do H₂ na membrana de Pd, e ao produto de (D) por (S) denomina-se permeabilidade (\bar{P}_{H_2}) do H₂.

Deste modo, quando o fluxo de H₂ através de uma membrana de Pd, é limitado pelo passo de difusão do H_{atômico}, este pode ser descrito através da equação de *Sievert's*, (E AI. 5).

$$N_{H_2} = \frac{\bar{P}_{H_2}}{\delta} (P_{H_2 \text{ Ret}}^{0,5} - P_{H_2 \text{ Per}}^{0,5}) = \bar{K}_{H_2} (P_{H_2 \text{ Ret}}^{0,5} - P_{H_2 \text{ Per}}^{0,5}) \quad (\text{E AI. 5})$$

Com:

\bar{P}_{H_2} [mol m m⁻² s⁻¹ bar^{-0,5}] Permeabilidade modificada do H₂

\bar{K}_{H_2} [mol m⁻² s⁻¹ bar^{-0,5}] Permeância modificada do H₂